

**Photokalorimetrische Spektroskopie an Cr(III)-Ionen in
Laserkristallen und Silikatglas**

**Ein neues, photothermisches Verfahren zur absoluten Bestimmung
von photophysikalischen Parametern**

Vom Fachbereich Physik der Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

Wolf R. Seelert
geb. am 4. Oktober 1957
in Nienburg

1982

**Photokalorimetrische Spektroskopie an Cr(III)-Ionen in
Laserkristallen und Silikatglas**

**Ein neues, photothermisches Verfahren zur absoluten Bestimmung
von photophysikalischen Parametern**

Vom Fachbereich Physik der Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

Wolf R. Seelert
geb. am 4. Oktober 1957
in Nienburg

Erstreferent: Prof. Dr. Khz. Maier-Schwartz

Korreferent: Dr. E. Strauss

Tag der Disputation: 18/12/1987

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

W.Seelert, E.Strauss, J.Lum., 36, (1987), 355

W.Seelert, E.Strauss, Opt.Lett., 12, (1987), 798

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Photokalorimetrie zur Bestimmung optischer Parameter	
1. Entwicklung des Kalorimeters	4
1. Prinzip des Kalorimeters	5
2. Einfluß von Temperaturgradienten	6
3. Aufbau des Kompensationskalorimeters	6
4. Elektronische Regelung	7
5. Überprüfung des Kalorimeters	9
6. Einfluß der Lumineszenz	9
2. Wärmekonversionsraten	10
1. Definition des Wärmewirkungsgrades	10
2. Bestimmung der Laserleistung	10
3. Absorbierte Laserleistung	11
3. Wärmekonversionsmessungen zur Bestimmung des ESA-Wirkungsquerschnittes σ_2 und der Fluoreszenzquantenausbeute Q	
1. Theoretisches Modell	12
2. Lokaler Wärmewirkungsgrad	15
3. Globaler Wärmewirkungsgrad	15
4. Analyse der Fluoreszenzintensität	17
III. Überprüfung des Verfahrens an Rubin	
1. Cr^{3+} -Ionen in O_h Symmetrie	20
2. Experimenteller Aufbau	22
3. Experimente und Ergebnisse	26
4. Diskussion der Quantenausbeute	28

IV. Ergebnisse an Gadolinium Scandium Gallium Granat (GSGG)	
1. Experimente	31
2. Ergebnisse	33
3. Diskussion	34
V. Thermische und Optische Spektroskopie an Silikat-Gläsern	
1. Experimente zur Fluoreszenzquantenausbeute	39
1. Photokalorimetrische Messungen	40
2. Optische Messungen	41
2. Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren	
1. Fluoreszenzschwerpunkt	43
2. Analyse der Fluoreszenzspektren	44
3. Analyse der Spektralbreiten	47
4. Analyse der Absorptionsspektren	49
3. Zeitaufgelöste Spektroskopie	
1. Lebensdauermessungen	
1. Experimenteller Aufbau	51
2. Mittlere Fluoreszenzlebensdauer	52
3. Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer	53
4. Wellenlängenabhängigkeit der Lebensdauer	54
2. Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren	
1. Experimente	54
2. Ergebnisse	55
4. Diskussion	
1. Doppelstruktur der Absorptions- und Fluoreszenzspektren	57
2. Effektive Fluoreszenzquantenausbeute	62
VI. Zusammenfassung und Ausblick	66
VII. Anhang	69
Literatur	75

I. Einleitung

Mit der Entwicklung des Rubinlasers 1960 /34/ setzte eine schnell voranschreitende Entwicklung vieler anderer Laser ein. Heute gibt es sehr viele verschiedene Laser, mit denen ein weiter Spektralbereich vom Ultraviolett bis ins ferne Infrarot abgedeckt wird. Diese besondere Lichtquelle ermöglichte völlig neue Meßmethoden, insbesondere in der optischen Spektroskopie.

Viele spektroskopische Verfahren nutzen Laser, die bezüglich der zeitlichen, räumlichen oder energetischen Besonderheiten optimiert sind. Die geringe Spektralbreite bei gleichzeitiger Abstimmbarkeit der Wellenlänge und hoher spektraler Leistungsdichte ermöglicht höchstauflösende (kHz) Spektroskopie atomarer und molekularer Energiezustände. Für zeitaufgelöste Spektroskopie werden durch phasenrichtiges Koppeln vieler longitudinaler Lasermoden ultrakurze Pulse bis zu einigen Femtosekunden erzeugt. Durch die zeitliche Kompression der Strahlung und wegen der guten Fokussierbarkeit sind sehr hohe Intensitäten erreichbar, die bevorzugt in der nichtlinearen Optik ausgenutzt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden mit photothermischer Laser- Spektroskopie energetisch angeregte Zustände in Cr^{3+} - dotierten Festkörpern untersucht. Bei diesem Meßverfahren werden die hohe Intensität des fokussierten Laserstrahls und das definierte Strahlprofil ausgenutzt. Mit hoher Anregungsintensität ist eine deutliche Besetzung angeregter Zustände möglich. Von einem besetzten angeregten Zustand ist weitere Absorption möglich, die man als ESA (excited state absorption) bezeichnet. Dieser Prozeß ist im Prinzip bei zunehmender Intensität fortsetzbar. In den untersuchten Systemen relaxieren jedoch die Elektronen aus dem zweiten angeregten Zustand wieder sehr schnell in den ersten angeregten Zustand, so daß nur ein ESA-Prozeß erster Ordnung auftritt.

ESA spielt insbesondere in Lasermaterialien aufgrund der hohen Besetzungsdichte des angeregten Zustandes eine bedeutende Rolle. Sie ist einer der wichtigsten Konkurrenzprozesse zum stimulierten Emissionsprozeß und reduziert die Verstärkung. Besteht für ein Laser-Photon eine größere Wahrscheinlichkeit für einen ESA-Prozeß als für einen stimulierten Emissionsprozeß, so wird der durchstimmbare Spektralbereich eines Lasers hierdurch stark eingeschränkt oder der Laserbetrieb eines sonst aussichtsreichen Materials gänzlich verhindert. Die genaue Kenntnis eines absoluten ESA-Spektrums ist aus diesen Gründen für die Bewertung von Lasermaterialien wichtig.

Die ESA-Eigenschaft sättigbarer Absorber wird zur Erzeugung kurzer Laserpulse ausgenutzt. Diese Absorber dienen beim passiven Modenkoppeln im Laserresonator als optische Schalter. Bei solchen Molekülen muß der ESA-Wirkungsquerschnitt im Durchstimmbereich des Lasers möglichst klein sein. Die Wahl solcher sogenannter "Mode-Locker"- Farbstoffe hängt von der genauen Kenntnis ihres ESA-Spektrums ab.

ESA-Wirkungsquerschnitte konnten bislang nur mit Verfahren bestimmt werden /23 - 26/, bei denen mit einem intensiven Lichtpuls eine deutliche Besetzung des angeregten Zustandes erreicht und gleichzeitig mit einem zweiten Teststrahl die resultierende Transmissionsänderung detektiert wurde. Mit diesem Verfahren wird das Produkt aus der Dichte der angeregten Zentren n_2 und dem ESA-Wirkungsquerschnitt σ_2 bestimmt, was eine absolute Aussage über σ_2 im allgemeinen nicht zuläßt. Die theoretisch mögliche Berechnung von n_2 als Funktion der Anregungsintensität und der Zeit verlangt genaue Kenntnisse über den zeitlichen Verlauf und die räumliche Modenstruktur des Anregungspulses. Die rechnerische Bestimmung von n_2 wird durch das Auftreten einer ausgeprägten thermischen Linse erschwert, die wegen der hohen Anregungsintensitäten fast unvermeidbar ist und eine genaue Intensitätsbestimmung nahezu ausschließt. Experimentelle Schwierigkeiten bereiten sowohl das intensive Fluoreszenzlicht als auch das Anregungsstreulicht.

In dieser Arbeit wird ein photokalorimetrisches Verfahren vorgestellt, mit dem σ_2 ohne die meisten der vorgenannten Schwierigkeiten absolut bestimmt werden kann. Das Verfahren arbeitet mit nur einem cw-Laserstrahl mit vergleichbar geringer Intensität und detektiert sehr empfindlich die durch ESA erzeugte Wärme. Unter verifizierbaren Modellannahmen kann σ_2 absolut bestimmt werden, um damit relative ESA-Spektren zu kalibrieren. Auch die absolute Fluoreszenzquantenausbeute, ebenfalls eine experimentell schwer zugängliche Meßgröße, ist mit dem beschriebenen Verfahren sehr genau meßbar. Zusätzliche Einbeziehung der zum thermischen Prozeß komplementären Fluoreszenz läßt Aussagen über aktive Relaxationskanäle zu.

Das photokalorimetrische Verfahren wird durch ein weiterentwickeltes Kompensationskalorimeter realisiert, das schon 1894 von K. Ångström /17/ als Kompensationspyrheliometer zur Messung von Sonnenstrahlung eingesetzt wurde. Danielmeyer und Stark /18/ bestimmten mit diesem Kalorimetertyp bereits Quantenwirkungsgrade, erreichten aber wegen systematischer Fehler nicht die erforderliche Meßgenauigkeit. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß ein genau temperaturgeregeltes ($\pm 10^{-3} K$) Kompensationskalorimeter sehr gut für die Bestimmung von absoluten Wärmeleistungen geeignet ist. Durch den Einsatz von sehr kleinen Mikrothermistoren und Optimierung eines definierten isotropen Wärmeflusses wird die nötige Nachweisgenauigkeit von kleinen Wärmeleistungen ($\leq 100 \mu W$) erreicht.

Das entwickelte Auswertungsmodell und das Kalorimeter werden an dem wohlbekannten Lasermaterial Rubin ($Cr^{3+} : Al_2O_3$) erfolgreich getestet. Rubin zeichnet sich durch einen besonderen Spektralbereich um die B-Linien aus, bei denen der ESA- Wirkungsquerschnitt σ_2 verschwindet. Aus diesem Grund kann bei Rubin auch mit den konventionellen Verfahren aus der Transmissionsänderung im Bereich der B-Linien ein relatives ESA- Spektrum geeicht werden. Das photokalorimetrische Verfahren wird dann auf den Laserkristall $Cr^{3+} : GSGG$, Gadolinium Scandium Gallium Granat, angewendet und σ_2 sowie die Quantenausbeute Q des Cr^{3+} -Ions in diesem Wirtsgitter bestimmt.

In vielen anorganischen Cr^{3+} -dotierten Gläsern wird breitbandige Fluoreszenz

im Bereich von ca. 680nm bis ca. 1200nm beobachtet, die mit der von verschiedenen Cr^{3+} -Kristallen, z.B. GSGG, vergleichbar ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Cr^{3+} -Ionen ist in Gläsern allerdings viel geringer. Über den Fluoreszenzlöschmechanismus in Cr^{3+} -Gläsern ist bisher relativ wenig bekannt, im Gegensatz zu Gläsern, die mit seltenen-Erd-Ionen dotiert sind /89/. Insbesondere ist der bemerkenswerte Unterschied zwischen der hohen Cr^{3+} -Fluoreszenzquantenausbeute in Kristallen und der niedrigen in amorphen Strukturen ungeklärt. Andrews et al. konnten zeigen, daß die Verunreinigung mit OH^- -Ionen keine Rolle spielt, und Konzentrationslöschung wie in Kristallen auftritt /73/. McCollum et al. /74,86/ dotierten Cr^{3+} -Gläser zusätzlich mit Nd^{3+} , um einen $Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ Energietransfer zu erreichen, der z.B. in Granatkristallen zu $\geq 85\%$ /93/ möglich ist. Die Ergebnisse in /74,86/ zeigten, daß maximal ca. 40% der absorbierten Leistung als Nd^{3+} -Fluoreszenz auftreten, obwohl aus zeitaufgelösten Messungen auf einen fast vollständigen $Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ -Energietransfer geschlossen werden konnte. Die auftretende Diskrepanz wurde in /74,86/ durch die Einführung hypothetischer "dunkler" Cr^{3+} -Zentren interpretiert. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß dunkle Cr^{3+} -Zentren keinen bedeutenden Löschmechanismus darstellen und die beobachtete Diskrepanz beim Energietransfer nur scheinbar ist.

Das Interesse an den Fluoreszenzlöschmechanismen von Cr^{3+} in amorphen Strukturen liegt auch in potentiellen Anwendungen als Fluoreszenzkollektoren und als Lasermaterial begründet. Die prinzipiellen Vorteile von Cr^{3+} -Gläsern als Fluoreszenzkollektoren sind: Geringe Herstellungskosten, die breitbandige Absorption (300 nm - 850 nm), die für den Absorptionsbereich von Silizium-Photozellen günstige Emission im nahen IR (700 nm - 1200 nm) und insbesondere die photochemische Stabilität. Andrews et al. /72,73/ untersuchten im Hinblick darauf verschiedene Cr^{3+} -Gläser und Keramiken /85/. Die Entwicklung solcher Fluoreszenzkollektoren scheiterte an der geringen Fluoreszenzquantenausbeute der bisher entwickelten Cr^{3+} -Glaskompositionen.

Aus photokalorimetrischer und Fluoreszenz-Spektroskopie können in dieser Arbeit Ansätze zur Entwicklung besserer Glaskompositionen gefunden werden. Bei tiefen Temperaturen (20K) ist die Fluoreszenzquantenausbeute von Cr^{3+} -Gläsern mit der von Cr^{3+} -Kristallen durchaus vergleichbar. Der Unterschied bei höheren Temperaturen kann mit den derzeit verfügbaren Proben nicht geklärt werden. Jedoch lassen sich mit einer ausführlichen Analyse der optischen Spektren, Informationen über die amorphe Mikrostruktur gewinnen. Das Cr^{3+} -Ion besetzt in Silikatglas zwei deutlich unterscheidbare Klassen von Plätzen. Aus den Daten folgen Hinweise darauf, daß sich die absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten dieser beiden Klassen deutlich unterscheiden und auch ein sehr unterschiedliches Temperaturverhalten haben.

II. Photokalorimetrie zur Bestimmung optischer Parameter

II.1 Entwicklung des Kalorimeters

II.1.1 Übersicht

Relaxationsprozesse optisch angeregter Zentren treten i.d.R. simultan als strahlend und nichtstrahlend auf, was nahelegt, diese Prozesse auch gleichzeitig zu untersuchen. Sehr präzise Methoden zur Spektroskopie strahlender Prozesse könnten in Verbindung mit der Weiterentwicklung bislang relativ ungenauer Methoden zur Spektroskopie nichtstrahlender Relaxationsprozesse die Möglichkeiten der optischen Spektroskopie beträchtlich erweitern.

Abgesehen von photochemischen Prozessen und Phasenumwandlungen tritt der nichtstrahlende Energieanteil als Temperaturerhöhung und damit verbundenen Phänomenen auf, die u.a. schon 1880 von Bell /1/, Röntgen /2/ und Rayleigh /3/ in der photoakustischen Spektroskopie (PAS) untersucht wurden. Bell, der offensichtlich auch erfolgreich Erkenntnisse vermarktete, regte mit seinen Arbeiten 1972 A. Rosencwaig /4-6/ (Bell Laboratories (USA)) zu weiterführenden Anwendungen dieses photothermischen Effektes an, so daß die Photoakustik inzwischen in vielen Laboratorien als etablierte Methode zur Spektroskopie nichtstrahlender Zerfallsprozesse angewendet wird. In einem Übersichtsartikel /7/ werden Hinweise auf detaillierte Ausführungen hierzu gegeben .

Thermische Relaxationsmechanismen werden zeitaufgelöst durch die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex' untersucht. Optische Transparenz läßt eine Detektion des Brechungsindex' innerhalb der Probe zu, während an undurchsichtigen oder opaquen Proben der Brechungsindexgradient des umgebenden Mediums (Mirage-Effekt) /8/ untersucht werden kann. Olmstead et al /9/ haben den Einfluß einer thermischen Linse, die innerhalb einer transparenten Probe durch einen Laserpuls erzeugt wurde, über die Auslenkung eines zweiten Laserstrahls untersucht. Dieses Verfahren der "Photothermal Beam Deflection Spectroscopy" (PDS) läßt eine zeitaufgelöste Spektroskopie thermischer Zerfallsprozesse bis in den Sub- μ s-Bereich zu /10/, /16/. Während bei der PDS Brechungsindexgradienten untersucht werden, wird bei der Methode des thermal lensing, die ausführlich von Fang und Swofford /11/ beschrieben wurde, der Einfluß der gesamten Linse auf die Größe des Laserstrahls untersucht.

Eine sehr originelle Methode, nichtstrahlende Prozesse mittels eines transienten thermischen Gitters zu spektroskopieren, wurde von Mack /12/, Key et al /13/ Eichler et al /14/ und Scarlett /15/ beschrieben. Hierbei wird durch einen starken Laserpuls eine örtlich periodische Modulation des Brechungsindex'

erzeugt, d.h. ein transientes Transmissionsgitter. Die oben genannten indirekten Meßverfahren setzen in der Regel Kenntnisse über Temperaturabhängigkeiten benutzter Parameter oder umständliche Eichungen voraus, was absolute Aussagen erschwert oder unmöglich macht.

Als direkte Methoden bieten sich Kalorimeter an, wobei man die Temperaturerhöhung mißt und mit Kenntnis von Masse und spezifischer Wärmekapazität die Zunahme der inneren Energie berechnet. Solche Berechnungen setzen eine adiabatische Zustandsänderung voraus, und man müßte die Probe gut thermisch isolieren, was bei der zu erwartenden gleichzeitigen Lumineszenz technische Probleme aufwirft, abgesehen von Problemen bei der Bestimmung der einzelnen Wärmekapazitäten.

Geringere technische Probleme zur Messung thermischer Prozesse bei gleichzeitiger Lumineszenz läßt ein isotherm arbeitendes Kompensationskalorimeter erwarten, welches schon 1894 als Kompensationpyrheliometer zur Messung von Strahlungsleistung durch K. Ångström /17/ beschrieben wurde.

II.1.2 Prinzip des Kompensationskalorimeters

Das Funktionsprinzip dieses Kalorimetertyps ist einfach und deutet sich schon durch den Namen an: Eine Probe wird sehr genau isotherm auf eine Temperatur T_1 , höher als die umgebende Temperatur T_0 , geregelt, was eine Heizleistung P_1 erfordert. Ein Teil dieser Leistung kann durch eine zusätzliche unbekannte Wärmeleistung P_H ($< P_1$) in der Probe ersetzt werden und die isotherme Regelung auf T_1 erfordert eine geringere Heizleistung P_2 . P_H läßt sich dann aus der Differenz von P_1 und P_2 im Grenzfall der exakten Regelung von T_1 genau bestimmen.

Dieses Verfahren erscheint unter den bisher bekannten als sehr direktes und genauestes zur absoluten Bestimmung von Wärmeleistungen. Die Konstanz der Umgebungstemperatur T_0 ist z. B. durch eine Kältemischung aus Wasser und Eis mit ausreichender Wärmekapazität technisch unproblematisch und der kritische Punkt für die Genauigkeit der Bestimmung von P_H liegt in der Regelung von T_1 .

Die Problematik der exakten Temperaturregelung wurde durch eine sehr gute Idee von Danielmeyer und Stark /18/ gelöst, indem sie einen Thermistor gleichzeitig als Sensor und Heizer verwendeten. Mit diesem System wurde die Quantenausbeute von Laserkristallen bestimmt. Die Probe wurde hierzu über eine optisch stark reflektierende Wärmeleitpaste, einer Mischung aus Korundpulver und Glycerin, mit dem Sensor-Heiz-System kontaktiert. Die Messungen der erzeugten Wärmeleistungen im Kristall waren von der Höhe zwischen Heizplatte und anregendem Laserstrahl abhängig /19/, was auf einen Temperaturgradienten zwischen diesen beiden Orten zurückzuführen ist. Die patentierte Technik von Danielmeyer und Stark /18/ wurde in diesem Fall ungeschickt angewendet, da der kombinierte Sensor - Heizer zwar fast exakt geregelt wurde, aber durch die Schicht aus der relativ schlecht wärmeleitenden (0.286 W/m K) /20/ Paste zwischen Probe und Sensor ein Temperaturgradient auftreten mußte, was

zusätzlich noch durch eine Vorzugsrichtung des Wärmeflusses durch den PTC zu einer thermischen Senke gefördert wurde.

II.1.3 Einfluß von Temperaturgradienten

Um die auftretenden Temperaturgradienten zwischen Probe und kombinierten Sensor - Heizsystem abzuschätzen, möchte ich folgenden idealisierten Fall diskutieren: Eine würfelförmige Probe mit der Kantenlänge $a = 3 \text{ mm}$ stelle eine intern homogene Wärmequelle dar, die über eine Glyzerinschicht mit einer Wärmesenke, in diesem Fall dem Sensor - Heiz - System, verbunden sei. Werden jetzt 10 mW Wärmeleistung zusätzlich stationär in der Probe erzeugt, so ergibt eine Betrachtung des erzeugten Wärmeflusses $\dot{Q}$ mit einem Wärmeleitkoeffizienten κ von 0.3 W/mK / 20/, einer Fläche F von 9 mm^2 , aus

$$\dot{Q} = \kappa \nabla T F \quad (2.1)$$

einen Temperaturgradienten ∇T von $4 \cdot 10^3 \text{ K/m}$. Mit einer typischen Schichtdicke des Glyzerins von $500 \text{ }\mu\text{m}$ ergibt sich eine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Sensor von 2 K . Die Auswirkungen dieser Temperaturdifferenz auf den Strahlungstransport lassen sich aufgrund der materialspezifischen Emissivität nur für den Fall des schwarzen Strahlers exakt lösen. Angenommen, die Probentemperatur sei 330 K gegenüber einer Umgebungstemperatur von 300 K , dann ergibt sich aus dem Stefan - Boltzmann - Gesetz ein Strahlungsfluß von $21.31 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ bzw. eine Abweichung von 8% gegenüber einer Probentemperatur von 332 K . Um ein genaueres Kompensationskalorimeter zu konstruieren, müssen evtl. auftretende Temperaturgradienten in der Probe möglichst vermieden werden.

II.1.4 Aufbau des Kompensationskalorimeters

Bei der Entwicklung des im Rahmen dieser Arbeit benutzten Kompensationskalorimeters (Fig. II.1.1) wurde auf eine isotrope Beheizung der Probe und einen möglichst isotropen Wärmefluss auf die kältere Umgebung geachtet. Die Probe wurde mit drei kleinen ($1,2 \times 3 \times 0,5 \text{ mm}^3$) flachen Chip-Widerständen, die aus Al_2O_3 - Keramik Substraten mit einer dünnen Kohleschicht aufgebaut waren, geheizt und mit einem Chip - Thermistor (PTC oder NTC) in der Größe von (ca. $0.8 \times 0.8 \times 0.5 \text{ mm}^3$) als Sensor auf eine gewählte Temperatur T_1 geregelt. Thermistoren sind für alle Temperaturbereiche zwischen 4 K und 500 K handelsüblich, wobei die Größe des benötigten Sensors i.d.R. angepaßt werden muß

Eine geschickte Verteilung des Sensors und der drei Heizer gewährleistet eine ausreichend isotrope Erwärmung der Probe, während ein äußerer zylindrischer Kupfermantel konstanter Temperatur $T_0 < T_1$ für eine isotrope Kühlung sorgt. Konvektionsfluktuationen konnten weitgehend reduziert werden, indem das gesamte System unter einer Glaskuppel evakuiert wurde. Die in Fig. (II.1.1)

dargestellte thermische Verbindung ist symbolisch zu verstehen, da hauptsächlich Strahlung und nicht-konvektiver Gastransport die Wärme isotrop abführen, wobei die Wärmeleitung über die sehr dünnen elektrischen Zuleitungen ebenfalls als vernachlässigbar angesehen werden konnte.

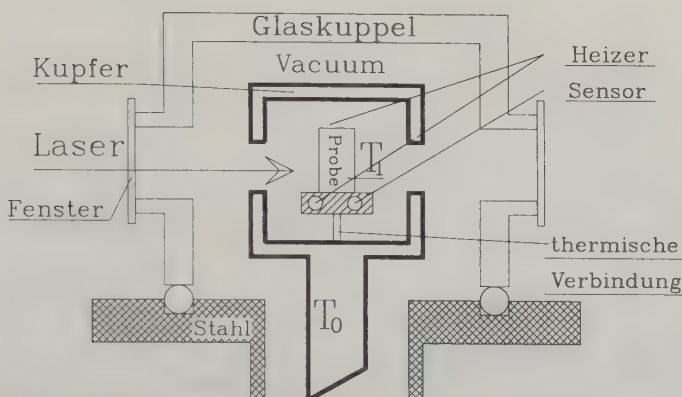


Fig. II.1.1 Querschnitt durch das verwendete Kompensationskalorimeter. Die gezeichnete thermische Verbindung ist symbolisch zu verstehen.

II.1.5 Elektronische Regelung

Die Temperaturregelung bestand aus einer Wheatstone - Brücke, einem zweistufigen, analogen PI Regler (Fig. II.1.2) mit einstellbarem Verstärkungsfaktor und Integrationszeit. Ein Differentialanteil im Regelkreis erwies sich als überflüssig, da die Sprungantwort je nach Wärmekapazität der Probe im Bereich von 10 - 30 s lag. Der temperaturabhängige Widerstand erzeugte bei Abweichungen von der Solltemperatur eine entsprechende Brückenspannung, die dann über den PI - Regler verstärkt die Heizwiderstände speiste. Da Heizwiderstände und Sensor über die Probe thermisch gekoppelt sind, ist der Regelkreis hierdurch geschlossen. Die Regelgenauigkeit ΔT der Temperatur ließ sich durch Messung der Brückenspannung U_B bestimmen: In der Wheatstone - Brücke waren drei gleiche Widerstände R und ein um aR verstimmter Thermistor. Aus den

Kirchhoff - Gesetzen erhält man

$$U_B = U_0 \frac{a}{4 + 2a} \quad (2.3)$$

und mit gemessenem ΔU_B von $\pm 10^{-4} U_0$: $a \approx 4 \cdot 10^{-4}$. Bei einem PTC mit einem Widerstandskoeffizienten $\alpha = 7\% / K$ ergibt sich: $\Delta T = 5.7 mK$, wobei α im linearen Bereich der PTC-Kennlinie liegt.

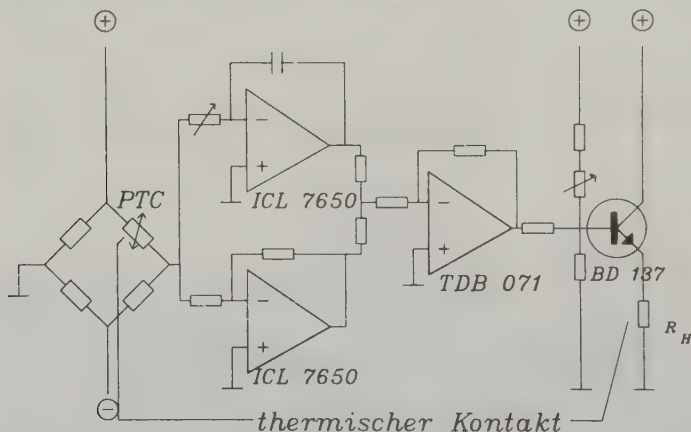


Fig. II.1.2 Schaltbild der Temperatur-Regелеlektronik. Die Widerstände und Kondensatoren wurden dem Sensor und den thermischen Zeitkonstanten entsprechend angepaßt.

Eine rechnergesteuerte Regelung /22/ bot sich aufgrund langer Regelzeitkonstanten und möglicher Einstellung verschiedener Regelcharakteristika an und erwies sich insbesondere zur Meßwertaufnahme und Auswertung als sehr komfortabel. Ein signifikanter Einfluß der gewählten Regelcharakteristik auf die Nachweisungsgenauigkeit konnte nicht festgestellt werden. Die digitalisierte Brückenspannung wurde linear verstärkt, und ein Digital - Analog - Wandler (DA Wandler) erzeugte über einen Leistungstreiber die Heizspannung U_H . Die Genauigkeit dieser Regelung wurde hauptsächlich durch die vorgegebenen 12 Bit breiten Wandelbereiche der Ein - Ausgabemodule limitiert und aus diesem Grund der genauere Analogregler für exaktere Messungen gewählt.

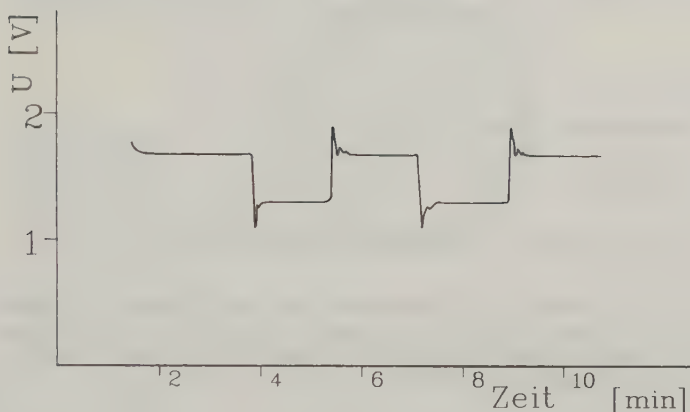


Fig. II.1.3 Typische Regelkurve für Leistungsänderungen um 5 mW.

II.1.6 Überprüfung des Kalorimeters

Um das gesamte System zu testen und zu eichen, wurde einer der drei Widerstände definiert geheizt und die genaue Leistungskompensation überprüft. Je nach Wärmeleitfähigkeit der Probe ergab sich ein unterschiedlicher Nachweiswirkungsgrad $\eta_{T_{est}}$, der das Verhältnis von kompensierter Heizleistung P_H und Testheizleistung $P_{T_{est}}$ darstellte. Der genaue Regelbereich des in dieser Arbeit verwendeten Kalorimeters ging von ca. $300 \mu W$ bis zu $100 mW$. Aufgrund der abnehmenden Wärmeleitfähigkeit bereitete der obere Grenzbereich erst bei tieferen Temperaturen Probleme, und das Signal - Rausch - Verhältnis limitierte den unteren Bereich. Eine typische Leistungsregelkurve von ca. 5 mW ist in Fig. (II.1.3) dargestellt.

II.1.7 Einfluß der Lumineszenz

Von Heizern und Sensor absorbiertes Fluoreszenzlicht kann die Regelgenauigkeit nachteilig beeinflussen, wobei insbesondere der Sensor sehr empfindlich reagiert. Eine hochreflektierende dünne Schicht aus feinem Al_2O_3 - Pulver und Siliconfett zwischen Probe und den Reglerkomponenten war für die optische Isolation hinreichend, wobei der Sensor zur elektrischen Kontaktierung zusätzlich

verzinnt war. Verschoß man den anregenden Laserstrahl innerhalb einer gut fluoreszierenden Probe in Richtung Sensor bzw. Heizwiderstand, so war dieser Einfluß auf die Regelgenauigkeit vernachlässigbar, was neben der ausreichenden optischen Isolation auch an den sehr klein gehaltenen Reglerkomponenten lag.

II.2 Wärmekonversionsraten

II.2.1 Definition von Wärmewirkungsgraden

Mit dem in II.1 beschriebenen Kalorimeter lassen sich allgemein Wärmewirkungsgrade bestimmen. Diese Größe verlangt sehr genaue Messungen, der von einer absorbierten Leistung P_{abs} erzeugten Wärme P_H und wird im Carnot'schen Sinn folgendermaßen definiert:

$$\eta_H := \frac{P_H}{P_{abs}} \quad (2.4)$$

Die absorbierte Leistung ist im Gegensatz zu relativen Größen, die mit Photodioden sehr genau bestimmbar sind, eine experimentell schwerer zugängliche Meßgröße und ist die hauptsächliche Fehlerquelle von η_H . Ein absolut kalibrierbares Laserleistungsmeßgerät, welches ebenfalls nach dem Prinzip der Kompensationskalorimetrie funktioniert, hält den relativen Fehler von η_H in akzeptablen Grenzen und wird im folgenden beschrieben.

II.2.2 Bestimmung der Laserleistung

Messungen von Strahlungsleistung sind mit Photodioden über einen Linearitätsbereich bis zu acht Dekaden genau möglich, wobei die spektrale Abhängigkeit und Alterungsprozesse die Kalibrierung in der Regel erschweren.

Das in II.1 beschriebene Kompensationskalorimeter mit einem schwarzen Absorber aus Kupfer als Probe funktioniert zuverlässig als spektral unabhängiges, absolutes Laserleistungsmeßgerät (Fig. II.2.1) und liefert die Kalibrierung eines thermoelektrischen Detektors bei verschiedenen Wellenlängen im Leistungsreich von 0,5 bis 500 mW mit einer Genauigkeit von 2%.

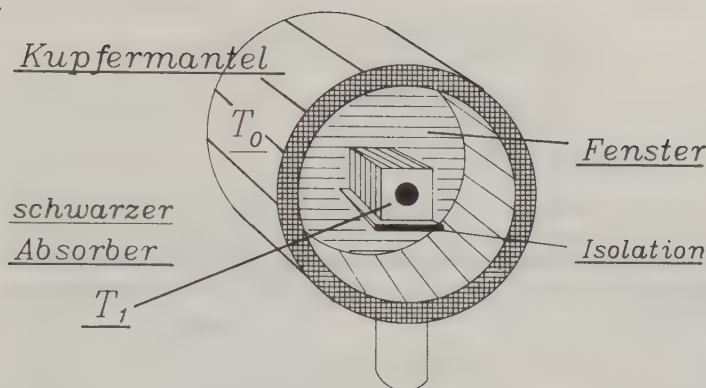


Fig. II.2.1 Skizze des Laserpowermeters. Der Absorber ist ein innen geschwärzter Hohlraum aus Kupfer, der mit dem in II.1.3 beschriebenen Regelkreis konstant auf der Temperatur T_1 gegenüber der ebenfalls geregelten Temperatur T_0 ($T_0 < T_1$) gehalten wurde.

II.2.3 Absorbierte Laserleistung

Messungen der Laserleistungen jeweils vor und nach der Probe bestimmen die absorbierte Laserleistung P_{abs} . Reflektivitäten an den gut polierten ($\leq 1\mu m$) Ein- und Austrittsflächen der Proben wurden zuvor aus dem Verhältnis von reflektierter zu einfallender Laserleistung bestimmt und bei der Berechnung von P_{abs} berücksichtigt. Spektrale Abhängigkeiten des Brechungsindex' waren bei den hier untersuchten Proben vernachlässigbar, so daß die gemessenen Reflektivitäten aus den Brechungsindizes der jeweiligen Wirtsgitter auch theoretisch bestimmt werden konnten und gut übereinstimmen.

Besonders an der Eintrittsfläche könnten Streuverluste das Meßergebnis verfälschen, weil die Probe dieses Licht nicht mehr absorbierte. Eine Rechtfertigung, diese Verluste nicht zu berücksichtigen leite ich indirekt aus den Reflektivitätsmessungen her, die im Falle einer signifikanten Oberflächenstreuung keine so gute Übereinstimmung der gemessenen mit den aus Brechungsindizes berechneten Reflektivitäten erlaubt hätten. 2% Laserleistungsgenauigkeit und angenommene 1% Streuverluste ließen eine Bestimmung von P_{abs} im Rahmen von 5% zu. Eine Berücksichtigung der Lumineszenzreabsorption verringert die Genauigkeit von η_H , war probenspezifisch allerdings meistens vernachlässigbar.

II.3 Wärmekonversionsmessungen zur Bestimmung des ESA Wirkungsquerschnittes σ_2 und der Fluoreszenzquantenausbeute Q

II.3.1 Theoretisches Modell

Das Verhalten des untersuchten Systems läßt sich in folgendem Modell beschreiben: Aus dem Grundzustand $|1\rangle$ (Fig. II.3.1) in einen Zustand $|2\rangle$ angeregte Elektronen können durch einen weiteren Absorptionsprozess in einen Zustand $|3\rangle$ angeregt werden, was allgemein als ESA (excited state absorption) bezeichnet wird.

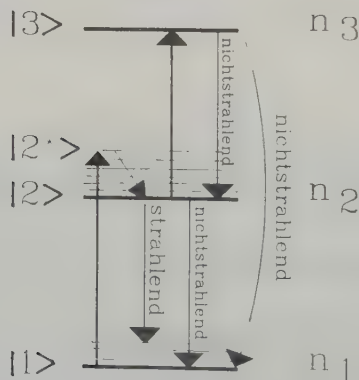


Fig. II.3.1 Niveauschema des behandelten Modells. Die möglichen Relaxationskanäle sind durch Abwärtspfeile, die Absorptionsprozesse durch Aufwärtspfeile gekennzeichnet.

Die Grundzustandsabsorption (GSA) wird nach dem Lambert-Beer Gesetz

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (2.5a)$$

beschrieben. Der ESA-Prozeß läßt sich durch entsprechende Modifikationen einfügen:

$$I(\lambda, l) = I_0 e^{-[n_1 \sigma_1(\lambda) + n_2 \sigma_2(\lambda)]l}, \quad (2.5)$$

wobei I_0 bzw $I(\lambda, l)$ die wellenlängenabhängigen Intensitäten vor bzw nach der Probe darstellen, n_1 , n_2 die Besetzungszahldichten der Zustände $|1\rangle$ bzw. $|2\rangle$ und $\sigma_1(\lambda)$, $\sigma_2(\lambda)$ die entsprechenden Absorptionswirkungsquerschnitte aus diesen Zuständen bezeichnen. Mit der Dichte n der absorbierenden Zentren erhält man aus $n = n_1 + n_2$ und (2.5):

$$I(\lambda, l) = I_0 e^{-[n \sigma_1(\lambda) - n_2 (\sigma_1(\lambda) - \sigma_2(\lambda))]l}. \quad (2.6)$$

σ_2 wird i.d.R. aus Messungen von

$$\Delta\alpha = n_2(I)[\sigma_2(\lambda) - \sigma_1(\lambda)] \quad (2.6a)$$

bestimmt, indem man mit einem intensiven Lichtpuls n_2 merklich besetzt /23 - 26/ und aus Intensitätsabhängigkeiten zusätzlich bestimmt. Sehr hohe Anregungsintensitäten liefern zum einen deutliche Besetzung von n_2 und damit ein ausreichend meßbares $\Delta\alpha$, verhindern aber i.a. durch unvermeidbare Nebeneffekte, wie der thermischen Linse etc., genaue Aussagen über n_2 , so daß ESA Untersuchungen bislang zu relativen $\Delta\alpha$ Spektren führten, die kaum in σ_2 -Spektren umzurechnen waren.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die photokalorimetrische Bestimmung der Wärmefreisetzung und deren Analyse unter Berücksichtigung von ESA (Fig II.3.1) mit verifizierbaren Modellannahmen als sehr genaue Methode zur Bestimmung eines Eichpunktes $\sigma_2(\lambda_{exc})$ eingesetzt werden kann.

Um stimulierte Emission zu vermeiden wird das Niveau $|2\rangle$ nichtresonant über einen energetischen Umweg $|2^*\rangle$ besetzt. Eine sehr viel schnellere Relaxation von $|2^*\rangle$ nach $|2\rangle$ als von $|2\rangle$ nach $|1\rangle$ i.e. $n_{2^*} \ll n_2$, erscheint nach der Regel von Kasha /27/ evident. Diese Situation liegt typischerweise bei optisch gepumpten Lasermaterialien vor, bei denen ESA eine bedeutende Rolle spielt. Die Annahme, der durch ESA angeregte Zustand zerfällt in relativ zur Fluoreszenzlebensdauer τ_2 sehr viel kürzerer Zeit τ_3 ($\tau_3 \ll \tau_2$) aus $|3\rangle$ wieder nichtstrahlend in $|2\rangle$ oder $|1\rangle$, i.e. $n_3 \ll n_2$, läßt sich folgendermaßen verifizieren:

Strahlender Zerfall aus $|3\rangle$ in den Grundzustand kann direkt als Fluoreszenz gemessen werden, ist aber nach der Regel von Kasha /27/ innerhalb einer Spinmultiplizität nicht zu erwarten. Eine Analyse der Wärmekonversionsrate η_H und der Fluoreszenzintensität mit zunehmender Pumpintensität, auf die im folgenden noch näher eingegangen wird, läßt Aussagen über Verzweigungsverhältnisse von $|3\rangle$ nach $|1\rangle$ zu. Multiphononrelaxation ist dabei entsprechend der Anzahl der Phononen für einen nichtstrahlenden Übergang von $|3\rangle$ nach $|2\rangle$ wahrscheinlicher als der von $|3\rangle$ nach $|1\rangle$.

Dem Modell entsprechend werden folgende Ratengleichungen (siehe Anhang) betrachtet:

$$\dot{n}_1 = -\Phi\sigma_1 n_1 + \frac{n_2}{\tau_2} + \gamma \frac{n_3}{\tau_3} \quad (2.7)$$

$$\dot{n}_2 = \Phi\sigma_1 n_1 - \frac{n_2}{\tau_2} - \Phi\sigma_2 n_2 + (1-\gamma) \frac{n_3}{\tau_3} \quad (2.8)$$

$$\dot{n}_3 = \Phi\sigma_2 n_2 - \frac{n_3}{\tau_3} \quad (2.9)$$

$$0 \leq \gamma \leq 1 \quad .$$

wobei Φ den Photonenfluß (= Anzahl der Photonen / Fläche * Zeit) bezeichnet, γ das Verzweungsverhältnis von $|3\rangle$ nach $|1\rangle$ und τ_2 bzw. τ_3 die charakteristischen Zerfallszeiten aus $|2\rangle$ bzw. $|3\rangle$ darstellen. Bei Dauerstrich-Anregung (cw) gilt $\dot{n}_i = 0$ und (2.7) - (2.9) können algebraisch gelöst werden. Man erhält mit $n = n_1 + n_2 + n_3$ (2.10) :

$$\frac{n_1}{n} = \frac{1 + \gamma\Phi\sigma_2\tau_2}{1 + \Phi(\sigma_1 + \gamma\sigma_2)\tau_2 + \Phi^2\sigma_1\tau_2\sigma_2\tau_3} \quad (2.11)$$

$$\frac{n_2}{n} = \frac{\Phi\sigma_1\tau_2}{1 + \Phi(\sigma_1 + \gamma\sigma_2)\tau_2 + \Phi^2\sigma_1\tau_2\sigma_2\tau_3} \quad (2.12)$$

$$\frac{n_3}{n} = 1 - \frac{n_1}{n} - \frac{n_2}{n} \quad (2.13)$$

Für $\Phi \ll (1 + \gamma\sigma_2/\sigma_1)/\sigma_2\tau_3$, d.h. kleine Intensitäten (siehe Anhang), kann man in (2.11) und (2.12) den quadratischen Term im Nenner vernachlässigen und erhält die vereinfachten Ausdrücke:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{1 + \gamma\Phi\sigma_2\tau_2}{1 + \Phi(\sigma_1 + \gamma\sigma_2)\tau_2} \quad (2.14)$$

$$\frac{n_2}{n} = \frac{\Phi\sigma_1\tau_2}{1 + \Phi(\sigma_1 + \gamma\sigma_2)\tau_2} \quad (2.15)$$

$$\frac{n_3}{n} = 0 \quad . \quad (2.16)$$

II.3.2 Lokaler Wärmewirkungsgrad

In einem Volumenelement $dV = dFdz$ kann die stationär lokal erzeugte Wärmeleistung dP_H aus der lokal absorbierten Laserleistung dP_{abs} und dem fluoreszierenden Leistungsanteil dP_{flu} :

$$dP_H = dP_{abs} - dP_{flu} \quad (2.17)$$

berechnet werden. Der lokale Wärmewirkungsgrad η_H wird folgendermaßen definiert:

$$\eta_H = \frac{dP_H}{dP_{abs}} = 1 - \frac{dP_{flu}}{dP_{abs}} \quad (2.18)$$

Aus der Fluoreszenzquantenausbeute Q , der Energie der fluoreszierenden Photonen E_{flu} und der Lebensdauer τ_2 erhält man einen Ausdruck für dP_{flu} :

$$dP_{flu} = n_2 E_{flu} Q \frac{1}{\tau_2} dV \quad (2.19)$$

Die lokal absorbierte Leistung dP_{abs} folgt sofort aus (2.5):

$$dP_{abs} = \Phi(n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2)E_{exc}dV \quad (2.20)$$

wobei E_{exc} die Energie der absorbierten Photonen bezeichnet. Aus (2.18), (2.19) und (2.20) folgt der lokale Wärmewirkungsgrad η_H :

$$\eta_H = 1 - \frac{n_2 Q \frac{1}{\tau_2} \frac{E_{flu}}{E_{exc}}}{\Phi(n_1\sigma_1 + n_2\sigma_2)} \quad (2.21)$$

Aus der Ratengleichung (2.15) und $n_1 + n_2 = n$ erhält man dann $\eta_H(\Phi)$:

$$\eta_H(\Phi) = \frac{1 - Q \frac{E_{flu}}{E_{exc}} + \Phi\sigma_2\tau_2(1+\gamma)}{1 + \Phi\sigma_2\tau_2(1+\gamma)} \quad (2.22)$$

II.3.3 Globaler Wirkungsgrad

Der Photonenfluß Φ ist je nach Lasermode ortsabhängig, was bei der Auswertung von (2.22) für eine TEM_{00} -Mode berücksichtigt wurde:

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} \quad (2.24)$$

Hierbei sind Φ_0 und r_0 der zweidimensionalen Normalverteilung der Lasermode entsprechend zu wählen. Φ möge innerhalb der Probe nur seine Amplitude und nicht das Strahlprofil ändern, so daß

$$\Phi = \Phi(r, z) = \Phi_z e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} \quad (2.25)$$

mit

$$\Phi_z = \Phi_o e^{-\alpha z} \quad . \quad (2.26)$$

η_H gilt nach (2.22) lokal, während die Meßgröße $\bar{\eta}_H = P_H / P_{abs}$ das Integral des lokalen Wirkungsgrad - Photonenflußproduktes über das Anregungsvolumen ist:

$$\bar{\eta}_H = \frac{E_{exc}}{P_{abs}} \int_V \eta_H(\Phi(r, z)) d\Phi_{abs}(r, z) dF \quad (2.27)$$

Die Konstante E_{exc} in (2.27) ergibt sich aus der Umrechnung von Intensität in den hier betrachteten Photonenfluß . Aus $d\Phi_{abs} = \alpha \Phi_z e^{-\frac{r^2}{r_o^2}} dz$, (2.23) und (2.25) in (2.27) eingesetzt, folgt ein Integral in Zylinderkoordinaten :

$$\bar{\eta}_H = \frac{\alpha E_{exc}}{P_{abs}} \int_0^l \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{1 - Q \frac{E_{fluo}}{E_{exc}} + \Phi_z (1 + \gamma) \sigma_2 \tau_2 e^{-\frac{r^2}{r_o^2}}}{1 + \Phi_z (1 + \gamma) \sigma_2 \tau_2 e^{-\frac{r^2}{r_o^2}}} \Phi_z e^{-\frac{r^2}{r_o^2}} \right\} r dr d\varphi dz \quad , \quad (2.28)$$

dessen Lösung über den Eulerschen Dilogarithmus (siehe Anhang) eine unendliche Summe ergibt

$$\bar{\eta}_H(\Phi_o) = 1 - \frac{Q \frac{E_{fluo}}{E_{exc}}}{1 - e^{-\alpha l}} \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ (-1)^j \frac{(\Phi_o (1 + \gamma) \sigma_2 \tau_2)^{j-1}}{j^2} (e^{-\alpha l j} - 1) \right\} \quad , \quad (2.29)$$

die nur noch von Φ_o abhängt und für $\alpha = const$ eine exakte Lösung für $\bar{\eta}_H$ darstellt.

Das Kriterium $\alpha = const.$ läßt sich durch die Absorptionsänderung (Glg. 2.6a)

$$\Delta\alpha(\Phi) = n_2(\Phi)(\sigma_2 - \sigma_1)$$

analysieren:

Für den Fall $\sigma_2 \simeq \sigma_1$ ist $\Delta\alpha(\Phi) \simeq 0$ und $\alpha \simeq const$, so daß keine weitere Einschränkung für $\Phi \sigma_1 \tau_2$ erforderlich wird, während für $\sigma_1 \ll \sigma_2$ bzw $\sigma_1 \gg \sigma_2$ nur der Bereich kleiner Intensitäten i.e. $\Phi_o \sigma_1 \tau_2 \ll 1$ genaue Ergebnisse liefert. Gleichzeitig wird der sonst fast immer auftretende Nebeneffekt der thermischen Linse vermeidbar. Für diesen Fall kann man in (2.29) Summanden höherer als erster Ordnung vernachlässigen und erhält aus:

$$\bar{\eta}_H(\Phi_o) = 1 - Q \frac{E_{flu o}}{E_{exc}} + Q \frac{E_{flu o}}{E_{exc}} \frac{\Phi_o \sigma_2 \tau_2 (1 + \gamma) (1 - e^{-2\alpha l})}{4(1 - e^{-\alpha l})} \pm \dots \quad (2.30)$$

als Grenzwert

$$\lim_{\Phi_o \rightarrow 0} \bar{\eta}_H(\Phi_o) = \eta_{GSA} = 1 - Q \frac{E_{flu o}}{E_{exc}} \quad (2.31)$$

die Fluoreszenzquantenausbeute Q :

$$Q = (1 - \bar{\eta}_H(0)) \frac{E_{exc}}{E_{flu o}} \quad (2.32)$$

Die Steigung der Kurve $\bar{\eta}_H(\Phi_o)$ im Punkt $\Phi_o = 0$,

$$\left. \frac{d\bar{\eta}_H(\Phi_o)}{d\Phi_o} \right|_{\Phi_o=0} = \frac{1 - e^{-2\alpha l}}{4E_{exc}(1 - e^{-\alpha l})} Q E_{flu o} \sigma_2 \tau_2 (1 + \gamma) \quad (2.33)$$

bestimmt $(1 + \gamma)\sigma_2$ zu :

$$(1 + \gamma)\sigma_2 = \frac{4E_{exc}(1 - e^{-\alpha l})}{E_{flu o} Q \tau_2 (1 - e^{-2\alpha l})} \left(\left. \frac{d\bar{\eta}_H(\Phi_o)}{d\Phi_o} \right|_{\Phi_o=0} \right) \quad (2.34)$$

Für den Fall $\gamma = 0$, was bei den untersuchten Proben immer der Fall war, folgt σ_2 aus Glg. (2.34) selbstredend. Für $\gamma \neq 0$ kann als zusätzliche Information die gleichzeitig gemessene Fluoreszenzintensität herangezogen werden.

II.3.4 Analyse der Fluoreszenzintensität

Für den allgemeineren Fall, $\gamma \neq 0$, wird die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität i.e., der Photomultiplierstrom $I_{\Phi o to}$, von Φ_o analysiert, um daraus das Produkt $\gamma\sigma_2$ zu bestimmen. Die Annahme $\gamma = 0$ läßt sich damit sofort verifizieren, da der Fall $\sigma_2 = 0$ schon über die Steigung aus (2.34) folgt.

Da die Möglichkeit besteht, einen beliebigen Ausschnitt der Fluoreszenz zu untersuchen, fällt die Wahl sinnvollerweise auf einen kleinen Bereich z in der Probe, direkt nach dem Eintritt des Lasers, für den $\alpha z \ll 1$ gilt, und $e^{-\alpha z} \simeq 1 - \alpha z$. Konsistent mit den Modellannahmen ergibt sich für $I_{\Phi o to}(\Phi)$ folgende Funktion:

$$I_{\Phi o to} = c_{ys} Q \int_0^z \int_0^\infty \int_0^{2\pi} n_2(\Phi) r dr d\varphi dz$$

$$= c_{yy} Q n \int_0^z \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{\sigma_1 \tau_2 \Phi_0 e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} e^{-\alpha z}}{1 + (\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \tau_2 \Phi_0 e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} e^{-\alpha z}} r dr d\varphi dz \quad (2.35)$$

wobei c_{yy} , eine nicht weiter bestimmbare Konstante bezeichnet, die der Abbildungsgeometrie und den Messsystemkomponenten Rechnung tragen möge.

Die Rechnungen hierzu sind im Anhang ausführlich dargestellt. Für den oben angegeben Fall $\alpha z \ll 1$, der experimentell mit einer vergrößernden Abbildung auf einen kleinen Monochromatorspalt leicht erreichbar ist, erhält man einen geschlossenen Ausdruck für $I_{\Phi_{oto}}(\Phi_0)$:

$$I_{\Phi_{oto}} = \frac{c}{1 + \gamma \frac{\sigma_2}{\sigma_1}} \ln(1 + [1 + \gamma \frac{\sigma_2}{\sigma_1}] \sigma_1 \tau_2 \Phi_0) \quad (2.36)$$

Aufgrund der unbekannten Systemkonstanten c in (2.36) benötigt man zwei Bestimmungsgleichungen für c und $\gamma \sigma_2$: Aus der Steigung S von $I_{\Phi_{oto}}(\sigma_1 \tau_2 \Phi_0)$ im Punkt $\sigma_1 \tau_2 \Phi_0 = 0$ folgt c :

$$S_I(0) = \left. \frac{dI_{\Phi_{oto}}}{d(\sigma_1 \tau_2 \Phi_0)} \right|_{\Phi_0=0} = c \quad (2.36a)$$

und mit $x := 1 + \gamma \frac{\sigma_2}{\sigma_1}$:

$$I_{\Phi_{oto}}(\Phi_1) = \frac{S_I(0)}{x} \ln(1 + \sigma_1 \tau_2 \Phi_1 x) \quad (2.37)$$

eine Gleichung für x , die allerdings numerisch gelöst werden muß. Der Einfluß einer nichtstrahlenden Rate von $|3\rangle$ nach $|1\rangle$ auf die Fluoreszenzintensität ist für $\sigma_2 = \sigma_1$ und $0 \leq \gamma \leq 1$ in Fig. (II.3.2) im Bereich $(0 \leq \Phi_0 \sigma_1 \tau_2 \leq 0.5)$ dargestellt. Die Messung $I_{\Phi_{oto}}(\Phi_0)$ (siehe Fig. III.3.2a-b) ist durch Lock-In-Technik mit einer Photokathode oder einer Photodiode fast beliebig genau möglich, wenn Φ_0 mit einem Graufilter so variiert wird, daß keine Einflüsse auf die Strahltaile zu berücksichtigen sind, i.e. im Grauglas keine lokale thermische Linse auftritt.

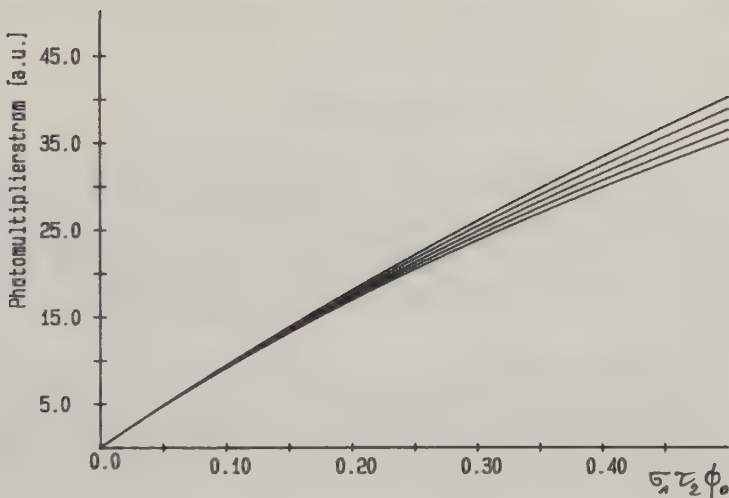


Fig. II.9.2 Darstellung $I_{\text{photo}}(\sigma_1 \tau_2 \Phi_0)$ aus Glg.(2.96) im Bereich $(0 \leq \sigma_1 \tau_2 \Phi_0 \leq 0.5)$ unter Variation von γ . Der Reihenfolge von oben nach unten wurde für $\sigma_1 = \sigma_2$ γ zwischen 0 und 1 in Schritten von 0.2 variiert.

Somit erhält man also aus einer gleichzeitigen thermischen und optischen Analyse zwei unabhängige Bestimmungsgleichungen für $(1+\gamma)\sigma_2$ und $\gamma\sigma_2$ und damit γ bzw. σ_2 ; zwei insbesondere für Lasermaterialien sehr wichtige Parameter.

III. Überprüfung des Verfahrens an Rubin

III.1 Cr^{3+} -Ionen in O_h -Symmetrie

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Cr^{3+} -Laserkristalle (Rubin, Granat) und Cr^{3+} -Silikatgläser untersucht, bei denen das optisch aktive Cr^{3+} -Ion von einem leicht verzerrten Sauerstoffoktaeder umgeben ist. Absorptions und Emissionspektren von derart koordinierten Ionen sind im Rahmen der Ligandenfeldtheorie sehr gut erklärbar. Ausführliche Darstellungen hierzu sind z.B. in den Lehrbüchern von Griffith /83/, Ballhausen /84/ und Schläfer, Gliemann /66/ veröffentlicht.

Das Übergangsmetall-Ion Cr^{3+} hat die Elektronenkonfiguration $(Ar)3d^3$, i.e. drei Elektronen in dem Zustand $3d$, der durch die fünf linear unabhängigen Wellenfunktionen d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} beschrieben wird. Unter Berücksichtigung des Pauli Prinzips und der Hundschen Regel erhält man als Grundzustand einen siebenfach Bahndrehimpuls-entarteten Quartett-Zustand, 4F , einen weiteren Quartett- (4P) und sechs mögliche Dublett- Zustände (2P , a^2D , b^2D , 2F , 2G , 2H).

Die Energien des freien Cr^{3+} -Ions spalten unter Einfluß des oktaedrischen Ligandenfeldes mit teilweiser Aufhebung von Entartungen weiter auf, wobei die Gesamtenergie, i.e. der Hamilton-Operator H , unter Berücksichtigung von Spin-Bahn Kopplung und dem Kristallfeldpotential V durch:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r) \vec{l}_i \vec{s}_i + V(r)$$

gegeben ist.

Die energetischen Lagen der aufgespaltenen Niveaus in Einheiten des Racah-Parameters B als Funktion der Ligandenfeldstärke in gleichen Einheiten Dq/B sind für Cr^{3+} in oktaedrischer Symmetrie bereits 1954 von Tanabe und Sugano /87/ berechnet worden (siehe Fig. III.1.1).

Je nach Lage des 4T_2 bzgl. des 2E -Niveaus unterscheidet man zwischen Materialien mit "high field", i.e. $E({}^4T_2) > E({}^2E)$ und "low field" ($E({}^4T_2) < E({}^2E)$). Dies hat entscheidenden Einfluß auf die Emissionsspektren. Der Rubin als typischer Vertreter eines "high-field" Cr^{3+} - Lasermaterials phosphoresziert bei 295K spektral schmalbandig fast ausschließlich aus dem 2E -Niveau. Dieser Übergang in den Grundzustand 4A_2 ist spinverboten und hat daher eine relativ lange Lebensdauer im Bereich von 3ms. Als ein typischer Vertreter eines "low-field" Cr^{3+} -Kristalls kann der LaLuGG gelten, ein Granatkristall, bei dem der 4T_2 ca. $900cm^{-1}$ unter dem 2E /57/ liegt und Breitbandfluoreszenz mit einer Lebensdauer von ca. $70 \mu s$ /57/ zeigt.

xation, entsprechend $|2^* \rangle \rightarrow |2 \rangle$, wird durch folgende Plausibilitätsbetrachtung gerechtfertigt:

Die beobachtbare strahlende ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ Emission thermisch rückbesetzter Elektronen legt die Annahme nahe, daß ein nichtstrahlender Konkurrenzprozeß um maximal ca. drei Größenordnungen effizienter sein könnte, um die Fluoreszenz noch zu detektieren, wobei Quantenausbeutemessungen an GSGG /46/, /47/ nichtstrahlende ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ Relaxation nahezu ausschließen. Die um mindestens fünf Größenordnungen höhere ${}^4T_2 \rightarrow {}^2E$ Rate läßt die Aussage einer vollständigen 2E Besetzung demzufolge als plausibel erscheinen. Eventuelle weitere Annahmen lassen sich aus den Messungen von $I_{\Phi_{oto}}$ und $\bar{\eta}_H(\Phi_0)$, siehe Kap II.3, verifizieren.

III.2 Experimenteller Aufbau

Die gleichzeitige Bestimmung von $\bar{\eta}_H(\Phi_0)$ und $I_{\Phi_{oto}}$ wurde mit dem in Fig. (III.2.1) gezeigten Versuchsaufbau realisiert, der als Kernstück das in Kap. II.1 beschriebene Kompensationskalorimeter enthielt.

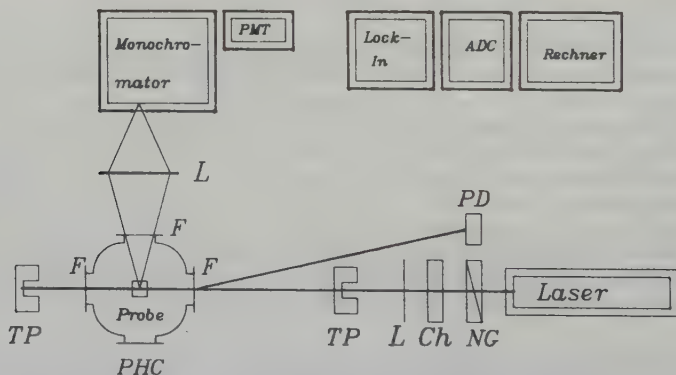


Fig. III.2.1 Schematischer Versuchsaufbau für die Messung von $\bar{\eta}_H(\Phi_0)$ und $I_{\Phi_{oto}}$. NG := Neutralglasfilter, Ch := Chopper, L := Linse, TP := Thermopile, PHC := Photokalorimeter, F := Fenster, PD := Photodiode, ADC := Analog-Digital-Converter, PMT := Photomultipliereinheit

Die Messungen von P_{abs} und P_H (siehe Kap. II.1) ließen die Bestimmung

von $\bar{\eta}_H(\Phi_0)$ zu, während die Eichung von Φ_0 ein zusätzliches Experiment zur Bestimmung der Strahlteile eines fokussierten Laserstrahls in der TEM_{00} - Mode erforderte. Die gaußförmige TEM_{00} - Mode ließ sich experimentell verifizieren, indem eine abgeblendete Photodiode transversal den stark aufgeweiteten Laserstrahl abtastete (Fig. III.2.2) Die Photodiode wurde hierzu auf einer rechnergesteuerten Linearverstellungseinheit bewegt und das digitalisierte Signal mit einer angepaßten theoretischen Gaußkurve verglichen. Fig. III.2.3 stellt das hiermit zur Überprüfung gemessene Profil eines Helium-Neon Lasers dar.

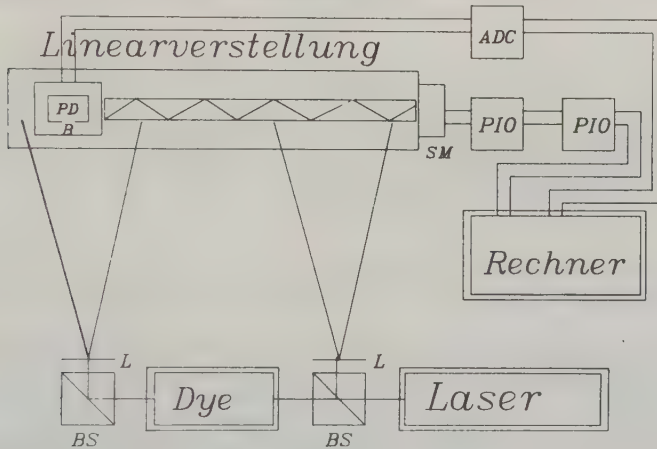


Fig. III.2.2 Versuchsaufbau für die Strahlprofilmessung . L := Linse, PD := Photodiode, B := Blende, ADC := Analog-Digital-Converter, PIO := Parallel - Interface, SM := Schrittmotor, BS := Strahlteiler.

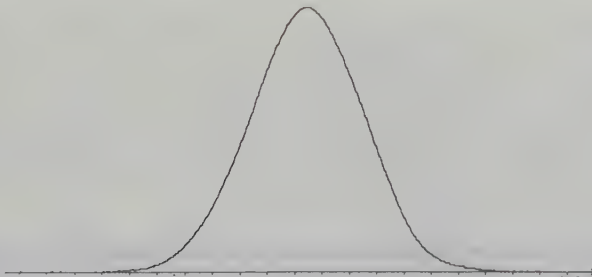


Fig. III.2.3 Gemessene Lasermode eines He-Ne Lasers im Fernfeld

Um die Strahltaille des fokussierten Laserstrahls zu bestimmen, wurde die Transmission durch eine Lochblende mit einem definierten Öffnungsradius a ($\sim 30 \mu m$) gemessen, der zuvor durch ein Mikroskop auf $1 \mu m$ genau vermessen wurde. Die Strahltaille r_0 für einen Laserstrahl in der TEM_{00} - Mode ließ sich nach $/30/$ aus der gemessenen Transmission $T = P_{out}/P_{in}$ berechnen:

$$r_0 = \frac{a}{\sqrt{-\ln(1-T)}} \quad , \quad (3.1)$$

wobei sicherzustellen war, im Focus der Linse zu messen. Die angegebenen Brennweiten der Linsen waren wellenlängenabhängig und keine zuverlässigen Größen, so daß der Focus durch Variation des Linsen - Blenden Abstandes für die jeweilige Wellenlänge bestimmt wurde, indem man die Transmission optimierte. Der Photonenfluß Φ_0 im Focus war mit Kenntnis von r_0 und P_{in} für die jeweilige Anregungsenergie berechenbar:

$$\Phi_0 = \frac{P_{in}}{E_{exc} \pi r_0^2} \quad . \quad (3.2)$$

Die untersuchten Proben hatten eine Absorptionslänge im Bereich von 1 mm - 3 mm und bei der Wahl der Linsen mußte auf eine entsprechend größere Rayleighlänge z_r , i.e. der Bereich, in dem sich r_0 auf $\sqrt{2} * r_0$ vergrößert,

$$z_r = \frac{\pi r_0^2}{\lambda} \quad (3.3)$$

geachtet werden.

Eine Linse bildete einen Ausschnitt des Fluoreszenzlichtes im Probeninnern auf den Spalt eines 0.25 m Monochromators ($\lambda_{B\lambda_{axe}} = 750 \text{ nm}$) ab, und der Photomultiplierstrom $I_{\Phi_{oto}}$ (S1 - Kathode) wurde über einen Lock-In Verstärker mit nachfolgendem 12 Bit AD-Wandler von einem Rechner (IBM-AT) registriert. Der Rechner steuerte gleichzeitig den Monochromator, was die Messung eines Fluoreszenzspektrums mit einer Gesamtbreite von 500 nm bei 1 nm Schrittweite in 60 s zuließ. $I_{\Phi_{oto}}$ stellte dann das spektrale Integral der jeweiligen Photoströme bei den einzelnen Wellenlängen dar.

Messungen von Φ_0 waren für einen feststehenden Aufbau einfacher und genauer durch Photodioden realisierbar, deren Signale durch einen Lock-In Verstärker detektiert wurden. Die Linearität der eingesetzten Photodioden wurde im Rahmen von drei Dekaden durch Neutralfilter überprüft und eine absolute Eichung der jeweiligen Diodensignale mittels des ebenfalls kalibrierten (siehe II.2) Thermopiles vorgenommen.

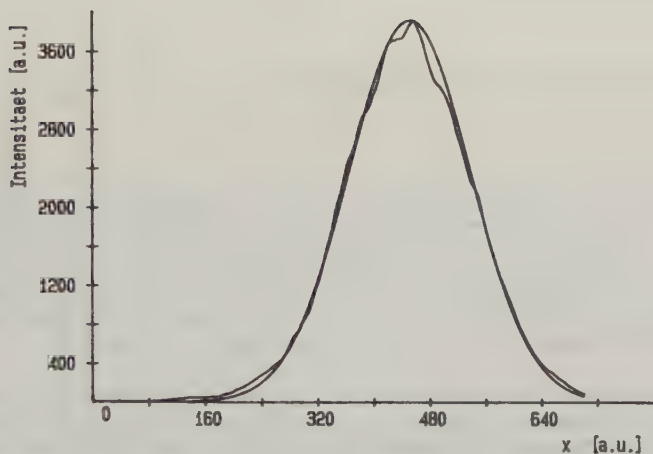


Fig. III.2.4 Transversale Mode des stabilisierten Farbstofflasers bei 70 mW. Eine entsprechende theoretische Gaußkurve ist über die Meßwerte gezeichnet.

Als Anregungslichtquelle diente ein Ar^+ -Ionen Laser (Spectra Physics 171-19) bzw. ein hiermit gepumpter Farbstofflaser. Der Ar^+ Laser lieferte bei kleinen Leistungen (≤ 300 mW) eine gute TEM_{00} - Mode. Der Farbstoff-Laser war in der Modenstruktur instabil, was sich durch eine im Resonator angebrachte Lochblende auf Kosten der Ausgangsleistung beheben ließ. Die gemessenen Moden des stabilisierten Farbstofflasers sind bei verschiedenen Leistungen in Fig. (III.2.4) und Fig. (III.2.5) dargestellt.

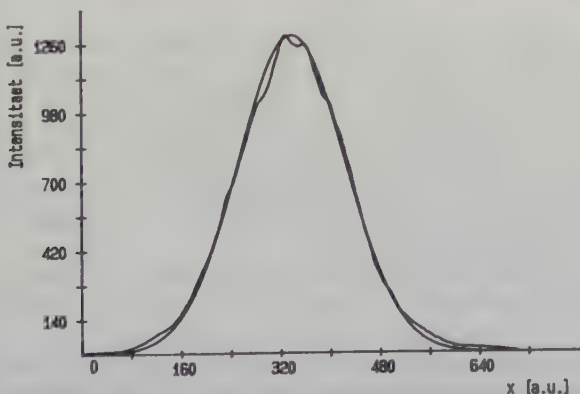


Fig. III.2.5 Transversale Mode des stabilisierten Farbstofflasers bei 250 mW.

III.3 Experimente und Ergebnisse

Die Experimente wurden an einem $2.5 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$ großen Rubin durchgeführt, der mit der kürzesten Kantenlänge parallel zur Laserstrahlrichtung orientiert war. Die Oberflächen waren mit einer Korngröße von $1 \mu\text{m}$ planparallel poliert und die Cr^{3+} Konzentration wurde nach [48] auf $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ i.e. 0.063 mol% /49/, bestimmt. Die Modenstruktur des anregenden Ar^+ - Ionenlasers bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$ i.e. $E_{\text{exc}} = 3.86 \times 10^{-19} \text{ J}$ konnte mit dem in III.2.2 dargestellten Aufbau als gaußförmig bestimmt werden.

Eine Linse bildete das Gaußprofil auf eine gemessene Strahltaile von $56 \mu\text{m}$ ab. Die zugehörige Rayleighlänge z_R ergab sich nach (3.52) zu 1.92 cm , also ungefähr der achtfachen Absorptionslänge. Die Polarisationsrichtung des Lasers stand mit dem $\hat{E}$ Vektor senkrecht zur optischen Achse des Kristalls, i.e. σ -Polarisation.

Die gemessene Reflektivität von 7.9 % stimmte mit gemessenen Werten am Wirtskristall /50/ von 7.73 % gut überein und mit den Reflektivitäten von 4.1% an den Eintrittsfenster Grenzschichten ließen sich die absorbierte Laserleistung und der anregende Photonenfluß Φ_0 bei der Anregungswellenlänge 514 nm ermitteln.

Das Auftreten einer thermischen Linse konnte anhand der Intensitätsabhängigkeit der transmittierten Laserspotgröße in großer Entfernung sehr empfindlich registriert werden und war bei dem durchgeführten Experiment am Rubin vernachlässigbar.

Den Messungen von $\bar{\eta}_H(\Phi_0)$ gingen Eichungen des Photokalorimeters mit definierten Testleistungen im Bereich von 2 mW bis 50 mW voraus, bei denen ein 99%-iger Nachweis gewährleistet war. Reabsorption der emittierten Phosphoreszenz in der Probe wurde auf $< 4\%$ abgeschätzt, und deren Beitrag zur erzeugten Wärmeleistung läßt sich bei der erwarteten hohen Quantenausbeute des Rubins von $\simeq 73\%$ /52/ auf $\leq 1\%$ eingrenzen. Die Streuung des Anregungslasers an der Probenoberfläche wurde aufgrund der guten Übereinstimmung theoretischer und gemessener Reflektivitäten (siehe II.1) als minimal angenommen und vernachlässigt.

In Fig III.3.2 ist $\bar{\eta}_H(\Phi_0)$ als Funktion der Anregungsintensität I_0 dargestellt, die sich aus dem Photonenfluß Φ_0 durch $I_0 = \Phi_0 E_{\text{exc}}$ sofort berechnen läßt.

Die Annahme der vollständigen nichtstrahlenden Relaxation von $|3\rangle$ nach $|2\rangle$ (siehe Fig. II.3.1) konnte durch eine Analyse von $I_{\Phi_{\text{oto}}}$ (Fig. III.3.1a,b) verifiziert werden. Aus der Steigung von $I_{\Phi_{\text{oto}}}(\sigma_1 \tau_2 \Phi_0)$ im Nullpunkt (Fig. III.3.1a) wurde die Konstante c (siehe Gl. 2.36a) bestimmt und damit die theoretische Kurve in Fig. (III.3.1b) berechnet. Hier stimmt die Kurve mit $\gamma = 0$ sehr genau mit den Meßwerten überein.

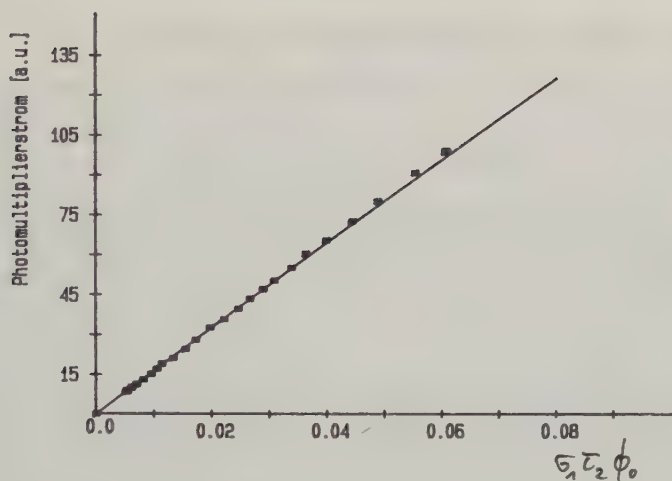


Fig. III.9.1a Der Photomultiplierstrom $I_{\Phi_{oto}}$ als Funktion von $\sigma_1 \tau_2 \Phi_0$ im Bereich $0 \leq \sigma_1 \tau_2 \Phi_0 \leq 0.06$. Die Kästchen entsprechen den Meßpunkten.

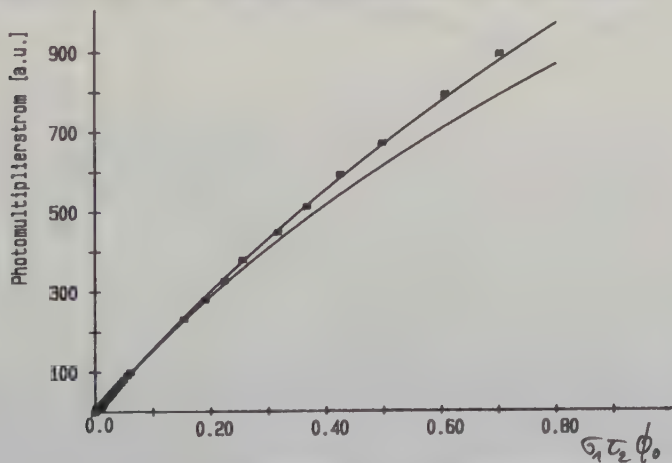


Fig. III.9.1b Der Photomultiplierstrom $I_{\Phi_{oto}}$ als Funktion von $\sigma_1 \tau_2 \Phi_0$ im Bereich $0 \leq \sigma_1 \tau_2 \Phi_0 \leq 0.7$. Zu den Meßpunkten (Kästchen) sind zwei nach Glg. 2.36 berechnete Kurven mit $\gamma = 0$ und $\gamma = 1$ eingezeichnet.

Aus der Meßkurve $\bar{\eta}_H(\Phi_0)$ in Fig III.3.1 ließ sich mit $E_{exc} = 19455 \text{ cm}^{-1}$,

$E_{J_{1u0}} = 14388 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\eta}_H(0) = 0.46$ nach Glg.(2.32) Q zu

$$Q = 0.73 \pm 0.03$$

bestimmen. Aus der Steigung $\bar{\eta}_H(\Phi_0)$ im Bereich $0 \leq \Phi_0 \leq 10^{21} \text{ cm}^{-2}$, i.e., $0 \leq \Phi_0 \sigma_2 \tau_2 \leq 0.3$ wurde dann $\sigma_2|_{514 \text{ nm}}$ zu

$$\sigma_2|_{514 \text{ nm}} = 4.3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$$

bestimmt.

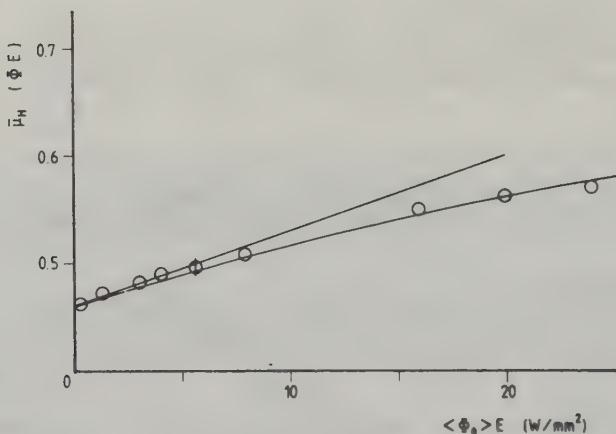


Fig. III.9.2 $\bar{\eta}_H(I_0)$ als Funktion von I_0 . Die dargestellte Gerade entspricht der Steigung im Bereich $0 \leq \Phi_0 \sigma_2 \tau_2 \leq 0.3$.

Aus der Arbeit von Fairbank et. al. /23/ wurde das Verhältnis σ_2/σ_1 bei $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$ zu 0.53 ± 0.03 bestimmt, was mit optisch bestimmten σ_1 von $9.2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ einen Wert von $\sigma_2 = 5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ergibt. Die hierzu notwendige Besetzungsdichte n_2 wurde, wie eingangs bereits erwähnt, in /23/ aus $\Delta\alpha(476 \text{ nm})$ (Glg.3.6a) bei den B-Linien, i.e. $\sigma_2(476 \text{ nm}) \simeq 0$, bestimmt. Dieser optische Wert stimmt mit dem photokalorimetrisch bestimmten σ_2 von $4.3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ im Rahmen einer Fehlergrenze von 15% überein. Die Bestimmung der Absorptionsänderung bei den B-Linien in /23/ bereitete sicherlich durch Streulicht des weißen Anregungsblitzes Probleme.

III.4 Diskussion der Quantenausbeute

Die gemessene Quantenausbeute von 0.73 ± 0.03 weicht vom photoakustisch (PAS) gemessenen Wert, den Quimby und Yen /51/ 1980 zu 0.9 ± 0.05 bestimmten, deutlich ab.

Dies bedarf einer ausführlicheren Erklärung:

Quimby et al. /51/ bestimmten die Fluoreszenzquantenausbeute an Rubin aus der Phasenabhängigkeit des PAS-Signals als Funktion der Modulationsfrequenz. Aus einem Fit an die gemessenen Daten läßt sich dann die Quantenausbeute bestimmen. In ihrem Modell zur Auswertung der Meßdaten berücksichtigten Quimby et al. /51/ nur GSA, was durch die lineare Intensitätsabhängigkeit des PAS - Signals als verifiziert galt.

Das Kriterium der linearen Intensitätsabhängigkeit des PAS - Signals bedarf einer sehr sorgfältigen Analyse, da für kleine Intensitäten eine genauere Betrachtung unter Einbeziehung von ESA (siehe unten) ebenfalls fast lineares Verhalten erwarten läßt und für sehr große Intensitäten das Wärmesignal sowieso gegen ein lineares Verhalten konvergiert.

Aus dem ESA Modell in Kap.II, dessen Gültigkeit überprüft wurde, folgte bei stationärer Anregung ein Ausdruck für $\eta_H(\Phi)$ (Glg. 2.22) und mit $\Phi = I/E_{esc}$ für den einfacheren Fall $\gamma = 0$ und $\eta_{GSA} = 1$:

$$\eta_H(I) = \frac{\eta_{GSA} + \frac{I}{E_{esc}} \sigma_2 \tau_2}{1 + \frac{I}{E_{esc}} \sigma_2 \tau_2} \quad (3.4)$$

und damit für die Intensitätsabhängigkeit des Gesamtwärmesignals S:

$$S \propto \left(\frac{\eta_{GSA} + \frac{I}{E_{esc}} \sigma_2 \tau_2}{1 + \frac{I}{E_{esc}} \sigma_2 \tau_2} \right) I \quad (3.5)$$

wobei die im strengen Sinne eigentlich intensitätsabhängige Absorption α (siehe Kap. II.3) zunächst als konstant angenommen wird und der Faktor $(1 - e^{-\alpha l})$ demzufolge über die Proportionalität in (3.5) nichts aussagt. Für Rubin ist bei der von Quimby gewählten Wellenlänge 407 nm mit angegebener Quantenausbeute $Q=0.9$, $\eta_{GSA} = 0.47$. Mit $\sigma_2 \simeq 4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 / 23$, $\tau_2 = 3 \text{ ms}$ erhält man für das Wärmesignal S:

$$S \propto \eta_H(I) I \propto \frac{I \cdot 0.47}{1 + I \cdot 2.5 \cdot 10^{-4}} + \frac{I^2 \cdot 2.5 \cdot 10^{-4}}{1 + I \cdot 2.5 \cdot 10^{-4}} \quad (3.6)$$

$$I \text{ in } \frac{W}{\text{cm}^2}.$$

Quimby /53/ bestimmte die Quantenausbeute an einem stark dotierten Rubin mit $\alpha = 41\text{cm}^{-1}$ unter quasi-cw Bedingungen bei den Anregungswellenlängen 407 nm und 568 nm. Der Focus des anregenden Laserstrahls (Krypton Laser) wird ungenau mit ca. 1 mm angegeben, während quantitative Angaben über Anregungsintensitäten fehlen.

Um die Anregungsintensitäten bei Quimbys Experiment abzuschätzen, sei 1 W Laserleistung angenommen, was bei 1 mm Focus eine maximale Intensität von 124 W/cm^2 ergibt. Für diesen Intensitätsbereich ist die Abweichung von der Linearität nach (3.6) 6.6%. Für Leistungen bis 200 W/cm^2 ergeben sich Linearitätsabweichungen im Bereich von 10% (siehe Fig. III.4.1), wobei n_2 schon zu 5% besetzt ist.

Da bei photoakustischen Quantenausbeutemessungen i.d.R. das Verhältnis von langsamer Wärme, i.e. durch Konkurrenz zum strahlenden Prozeß erzeugte Wärme, zu schneller Wärme, i.e. restlicher Anteil, bestimmt wird, kann ESA als schnelle Wärme die so bestimmte Quantenausbeute systematisch zu hoch erscheinen lassen. Fehlergrenzen des PAS - Signals werden von Quimby /51/ ebenfalls nicht angegeben und weitere Betrachtungen hierzu wären zu spekulativ. Es bleibt allerdings festzuhalten, daß Linearitätsabweichungen im PAS - Signal durch ESA insbesondere für sehr kleine und sehr große Intensitäten genau diskutiert werden müssen.

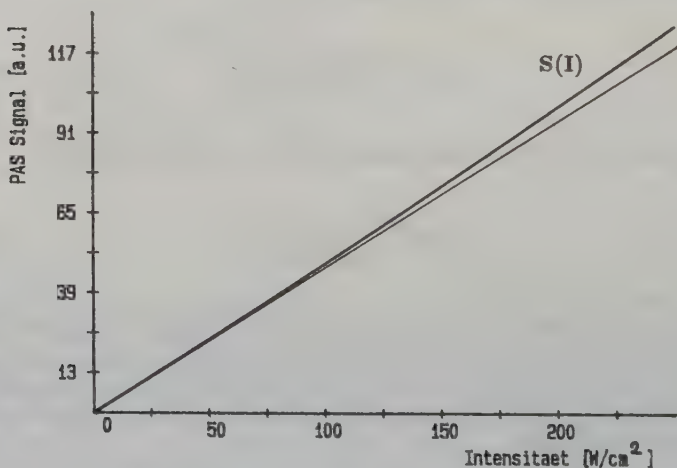


Fig. III.4.1 Theoretischer Verlauf $S(I)$ (obere Kurve) aus Glg.(3.6) im Bereich $0 \leq I \leq 250\text{ W/cm}^2$. Ein linearer Verlauf (untere Kurve) ist zum Vergleich ebenfalls dargestellt.

IV. Ergebnisse an Gadolinium Scandium Gallium Granat

GSGG: $Cr^{3+} : Gd_3(Sc_{0.8}Ga_{0.2})_2Ga_3O_{12}$

Nach erfolgreicher Überprüfung des Modells und der photokalorimetrischen Meßmethode an Rubin wurde hiermit ein Eichpunkt des ESA Spektrums von $Cr^{3+} : GSGG$ bei $\lambda_{exc} = 650 \text{ nm}$ ermittelt und so ein absolutes Spektrum aus den relativen $\Delta\alpha$ Werten von Andrews et al. /55/ berechnet (siehe Fig. IV.2.1).

GSGG gehört zu den Cr^{3+} - Lasermaterialien, bei denen aufgrund des relativ schwachen Ligandenfeldes (${}^4T_2 \simeq {}^2E$) bei 295 K Breitbandfluoreszenz aus dem 4T_2 - Niveau auftritt. Struve et al. /53/ bestimmten den Abstand der Null-Phononzustände ${}^2E \rightarrow {}^4T_2$ bei GSGG auf $\simeq 50 \text{ cm}^{-1}$. Man hat hier also mit keinem reinen 4T_2 Zustand sondern mit einem ${}^2E - {}^4T_2$ Mischzustand zu rechnen. Andrews et.al. /55/ erwarten aufgrund der Entartung dieser beiden Zustände eine relative Besetzung ${}^4T_2 / {}^2E$ von 3 zu 1.

Messungen des temperaturabhängigen Verhältnisses der ${}^2E / {}^4T_2$ Fluoreszenzintensitäten, die Aufschluß über die relativen Besetzungen dieser beiden Zustände liefern könnten, wurden bislang nicht veröffentlicht. Die Zuordnung des ESA-Spektrums zu ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_2(a)$ und ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_2(b)$ Übergängen /55/ müßte im Falle einer deutlichen 2E Besetzung um entsprechende ${}^2E \rightarrow {}^2X_i(a, b, c)$ ($X = A, T, E$; $i = 1, 2$) erweitert werden. Der energetischen Reihenfolge nach sind das die Zustände ${}^2T_2(a), {}^2A_1, {}^2T_2(b), {}^2T_1(c), {}^2E(b), {}^2T_1(b), {}^2T_2(c), {}^2A_2, {}^2T_1(d) / 23 /$.

IV.1 Experimente

Der untersuchte GSGG Kristall ($5 \times 5 \times 1.1 \text{ mm}^3$) wurde von M. Kokta in sehr guter optischer Qualität bei Union Carbide nach dem Czochalsky-Verfahren gezüchtet und hatte eine Cr^{3+} Konzentration von $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die Messung der Reflektivität bei 650 nm ergab 10.3%, was mit aus dem Brechungsindex berechneten Werten /55/, /57/ von 10.22% gut übereinstimmte. Der Kristall war mit seiner quadratischen Fläche nahezu senkrecht zum Laserstrahl orientiert, wobei Rückreflexe ausgeblendet wurden.

Die photokalorimetrischen Messungen wurden mit dem Aufbau in Kap. III.4 durchgeführt. Mit einer 300 mm Linse wurde der Laser auf eine Strahltaile von $32.4 \pm 1 \mu\text{m}$ fokussiert, was einer Rayleigh-Länge von 5.02 mm entsprach. Die Nachweiseffizienz einer Testheizleistung lag bei 98%. Die Absorption α bei 650 nm ergab sich aus gemessenem $\sigma_1 = 2.85 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ und $n = 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ zu 2.28 cm^{-1} . Mit einer Probenlänge von 1.1 mm erhält man $\alpha l = 0.25$.

Der zur Anregung verwendete Farbstofflaser lieferte eine saubere TEM_{00} - Mode (siehe Kap. III.2, Fig. III.2.4,5). Bei Farbstofflasern häufig auftretende "hot spots", die als zusätzlicher Peak auf der TEM_{00} Mode zu sehen sind, traten nicht auf, wie in Fig. III.2.4,5 deutlich zu sehen ist.

Bei Anregungsintensitäten oberhalb von 10^4 W/cm^2 konnten Effekte einer thermischen Linse festgestellt werden. Daher wurden nur die Meßwerte $0 \leq I_0 \leq 8 \cdot 10^3 \text{ W/cm}^2$ ($0 \leq \sigma_1 \tau_2 \Phi_0 \leq 0.086$) zur Berechnung von σ_2 verwendet.

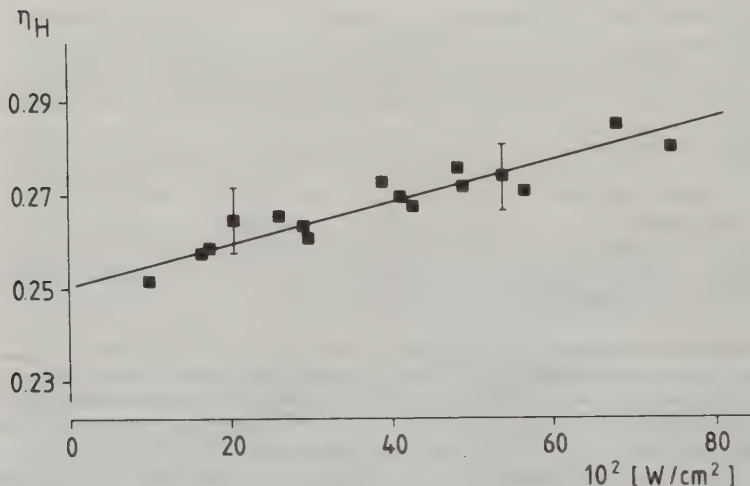


Fig. IV.1.1 $\bar{\eta}_H$ als Funktion von I_0 im Bereich $0 \leq I_0 \leq 8 \cdot 10^3 \text{ W/cm}^2$

Da das Modell in Kap. II.3 ein diskretes Niveauschema voraussetzt, $Cr^{3+} : GSGG$ aber Breitbandfluoreszenz zeigt, wurde der energetische Schwerpunkt E_{SP} des korrigierten Fluoreszenzspektrums berechnet

$$E_{SP} = \frac{\sum_i E_i f(E_i)}{\sum_i f(E_i)} \quad (4.1)$$

und modellkonsistent dem Niveau $|2\rangle$ zugeordnet. Die Korrekturfunktion der rechnergesteuerten Meßapparatur konnte mit einer photometrischen Eichlampe (Wolfram) bekannter Temperatur über die bekannte Emissivität und das Plancksche Strahlungsgesetz bestimmt werden.

Ein mögliches Verzweigungsverhältnis $\gamma > 0$ von $|3\rangle$ nach $|1\rangle$ konnte in $Cr^{3+} : GSGG$ experimentell nicht überprüft werden. Die erforderliche hohe Anregungsintensität verursacht eine thermische Linse so daß die Skalierung der Intensitätsachse sehr ungenau wird. Es gibt jedoch keine Hinweise auf ein wirksames Verzweigungsverhältnis $\gamma > 0$, da keine Fluoreszenz der entsprechenden Wellenlänge nachgewiesen werden konnte und die Argumentation aus Kap. III.1 bei Rubin auch hier angewandt werden kann.

IV.2 Ergebnisse

Der Achsenabschnitt von $\bar{\eta}_H(\Phi_0)$ im Nullpunkt bestimmte mit $\bar{\eta}_H(\Phi_0 = 0) = 0.25$ nach Glg.(2.32) und mit dem Fluoreszenzschwerpunkt E_{SP} bei 12660cm^{-1} , der Anregungsenergie E_{exc} von 15385cm^{-1} die Fluoreszenzquantenausbeute zu

$$Q = 91 \pm 2\%.$$

Die Steigung der Kurve $\bar{\eta}_H(\Phi_0)$ wurde für kleine Intensitäten zu $1.33 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ s}$ bestimmt, und mit Q , den Fluoreszenz - und Anregungsenergien folgte: $\sigma_2|_{650\text{nm}} = 3.6 \pm 0.6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$

wobei $\gamma = 0$ vorausgesetzt wurde.

Ein hiermit kalibriertes ESA - Spektrum, basierend auf den Daten von Andrews et al. (/55/ Fig. 6), bei dem die σ_2 - Achse dem Eichpunkt bei 650 nm entsprechend skaliert wurde, ist in Fig. IV.2.1 dargestellt.

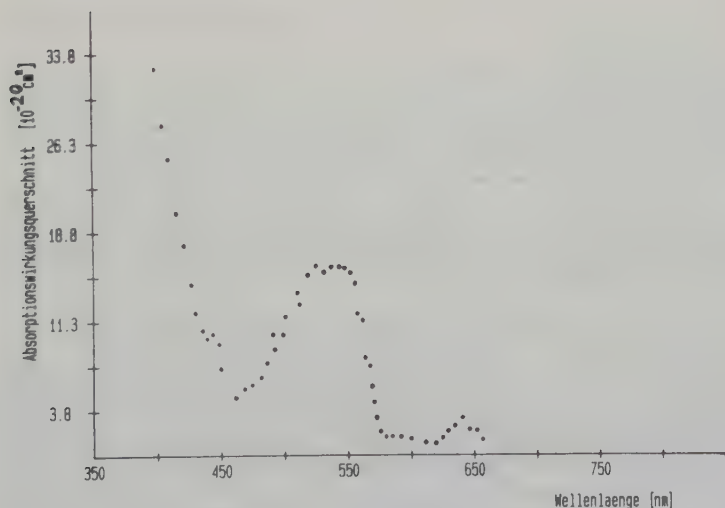


Fig. IV.2.1 Mit photokalorimetrisch bestimmtem σ_2 geeichtes ESA-Spektrum aus /55/ Fig. 6.

IV.3 Diskussion

Die bei Zimmertemperatur an GSGG bestimmte Fluoreszenzquantenausbeute von $91 \pm 2\%$ weicht nur unwesentlich von anderen Ergebnissen mit einem Wert "in der Nähe von" 100% /64/ ab. Von Zharikov et al. /64/ wurde die Fluoreszenzquantenausbeute mit einer Ulbrich-Kugel (integrating sphere), bei der das gestreute Fluoreszenzlicht eines kleinen Raumwinkelausschnitts spektral korrigiert und geeicht gemessen wird, zu $100\% \pm 5\%$ bestimmt. Bei dieser Methode können leicht systematische Fehler durch die Kalibrierung mit einem Standard und i.d.R. unbekannte spektrale Abhängigkeiten des Detektors auftreten. Der kalorimetrisch bestimmte Wert, als Resultat mehrerer Meßpunkte, kann in diesem Zusammenhang sicherlich als genauer angesehen werden.

Das ESA-Spektrum von Andrews et al. /55/ mußte mit einem Faktor 4.5 multipliziert werden, um eine Konsistenz mit dem photokalorimetrisch bestimmten Eichpunkt zu erhalten. Diese deutliche Diskrepanz kann mehrere Ursachen haben:

Da bei Intensitäten oberhalb von 10^4 W/cm^2 eine thermische Linse immer deutlicher wurde, war eine intensitätsabhängige Fluoreszenzanalyse nach Kap. II.3 nicht fehlerfrei möglich, und so bleibt die Frage einer direkten $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$ Relaxation experimentell unbeantwortet. In diesem Fall ($\gamma \neq 0$) wäre die nachgewiesene Wärmeleistung natürlich höher als im Fall $\gamma = 0$ und damit σ_2 zu hoch bestimmt. Um einen Faktor von 4.5 in der Abweichung zu erklären, müßte allerdings ein sehr effizienter Relaxationskanal von $|3\rangle$ nach $|1\rangle$ existieren. Dies wurde von Struve /57/ durch pumpintensitätsabhängige Messungen der Ausgangsleistung eines GSGG - Lasers ausgeschlossen. Das im Falle einer effizienten Relaxation von Niveau $|3\rangle$ in den Grundzustand erwartete Sättigungsverhalten der Laserausgangsleistung /57/ mit steigender Inversionsdichte ist nicht beobachtet worden.

Bei ca. $5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ Anregungsintensität in Andrews Experiment /55/ bei einer Pulsdauer von ca. $1 \mu\text{s}$ tritt vermutlich eine deutliche thermische Zerstreuungslinse auf, die durch nichtthermische Beiträge, wie Strauss/58/ zeigte, noch verstärkt wird. Andrews /55/ wird aufgrund dieser Effekte sicherlich eine geringere als die berechnete Besetzungszahldichte in der Probe vorliegen haben, die auftretende Diskrepanz im Vorzeichen von $\Delta\alpha$ läßt sich hierdurch allerdings nicht erklären.

Vergleichbar mit den photokalorimetrisch bestimmten Werten sind Ergebnisse von Struve et al. /59/, die ebenfalls ein ESA Spektrum an GSGG bei Zimmertemperatur bestimmten. Hierzu wurde ein Kryptonlaser als Pumpquelle durch eine ca. $75 \mu\text{m}$ große Blende fokussiert und der modulierte Teststrahl über einen Strahlteiler ebenfalls auf dieses Pumpvolumen abgebildet. Die gemessene Transmission des leicht versetzten Teststrahls, jeweils mit und ohne zusätzliche Pump laserquelle ergab die Spektren $I_p(\lambda)$ und $I_t(\lambda)$, wobei aufgrund der Modulation eine Rauschbefreiung vom Fluoreszenzlicht erreicht wurde. Die in /59/

veröffentlichten Ergebnisse zeigen, daß $\ln(I_U(\lambda)/I_P(\lambda))$ immer ≥ 0 und somit $\sigma_2 \geq \sigma_1$ im gesamten Spektralbereich von 350 - 800 nm, was deutlich im Widerspruch zu den Ergebnissen von Andrews et al. /55/ steht.

Weitere Experimente, bei denen die intensitätsabhängige Transmission einer Krypton oder Argonlaserlinie direkt untersucht wurde /59/, ergab bei 647 nm eine fast exakt lineare Abhängigkeit der transmittierten Leistung von der Anregungsintensität. Das Modell zur Auswertung der Transmissionsdaten bei Struve et al. /59/ berücksichtigte nicht die transversale Modenform des Lasers, obwohl die Messung das Integral hierüber beinhaltet, es bleibt allerdings für eine exakt lineare Abhängigkeit nur die Möglichkeit $\Delta\alpha = 0$ bei 647 nm, i.e. $\sigma_2 = \sigma_1$. Der photokalorimetrisch bestimmte Eichpunkt bei fast der gleichen Wellenlänge (650 nm) ergibt $\sigma_2 \simeq 1.2 \cdot \sigma_1$ (i.e. $\Delta\alpha > 0$) und so bleibt mit diesen Fakten die Problematik, das abweichende Vorzeichen ($\Delta\alpha \simeq -0.4$) bei 650 nm in den Meßergebnissen von Andrews et al. /55/ zu erklären.

Eine experimentelle Fehlermöglichkeit ist auftretendes Pumplaser-Streulicht, das die gemessene Transmission bei gleichzeitiger Anregung mit dem Pump-laser zu hoch erscheinen läßt. Eine weitere Möglichkeit, die in den folgenden Absätzen diskutiert wird, ist experimentell nicht fundiert und hat somit nur den Stellenwert einer Spekulation:

Die Probe von Struve wurde am Festkörperlaserinstitut in Hamburg gezüchtet, während die Proben von Andrews und die hier untersuchte - vermutlich aus der gleichen Zucht von M. Kokta (Union Carbide) kamen. Effekte der Kristall-zucht und Verunreinigungen kommen sehr wahrscheinlich nicht als Erklärung in betracht .

Die beiden Experimente, die ähnliche Ergebnisse für σ_2 lieferten /54,46/, wurden unter cw - Anregung durchgeführt, während Andrews et al. /55/ mit gepulster Anregung arbeiteten. Die unterschiedlichen Resultate mit diesen experimentellen Bedingungen zu erklären, bedeutete, die zeitabhängige Erzeugung von optisch absorbierenden, wärmeerzeugenden Zentren zu postulieren.

Stationäre Farbzentren, die zum Versagen des blitzlampengepumpten Laserbetriebes in GSGG und GSAG führten, sind beobachtet worden /60 - 62/. Drube et al. /60,61/ vermuteten die Ursache hierfür im UV - Anteil des Blitzlampenspektrums. Der Versuch, in unserem GSGG stationäre Farbzentren mit sehr starker kontinuierlicher UV-Strahlung (250 nm) /63/ zu erzeugen, scheiterte, während Drube et al. /61/ dies im gepulsten Betrieb mit Blitzlampen (ca. 30J) an einer Hamburger Probe problemlos beobachten konnten.

Das Auftreten transients Farbzentren an Cr^{3+} : GSGG wurde ebenfalls beobachtet /61/ und könnte durch eine zeitabhängige Erzeugung die unterschiedlichen Ergebnisse bei gepulster und cw - Anregung erklären. Ein stationärer Zustand bei der Erzeugung und Vernichtung transients Farbzentren, der sich im Bereich $10^{-3}s$ bis 1 s ausbildet, wäre denkbar. Experimente an einem Cr^{3+} : GSGG - Laser zeigten eine deutliche Abnahme der Ausgangsleistung,

wenn man den Pumplaser mit 2Hz im Vergleich zu 1/3 Hz mit einem Chopper-rad rechteckig modulierte /65/, was durch eine nicht ausreichende Erholungszeit zum Abbau der erzeugten Farbzentren erklärbar ist. Sehr aufschlußreiche Experimente hierzu wären zeitaufgelöste Transmissionsmessungen.

Unter dem Aspekt der Farbzentrenerzeugung könnten die photokalorimetrischen Ergebnisse /46/ in Verbindung mit den optischen /55,59/ Aufschluß über Absorptionswirkungsquerschnitt, Konzentration und Relaxationsmechanismen dieser Zentren geben. In diesem Sinne ist der photothermisch bestimmte Wert von σ_2 zunächst als ein effektiver Absorptionswirkungsquerschnitt bei cw - Anregung aufzufassen.

V. Thermische und Optische Spektroskopie an Silikat Gläsern

Übersicht

Das Herstellungsverfahren von Oxyd-Kristallen für Laseranwendungen (z.B. GSGG) erfordert i.d.R. hohe genau geregelte Temperaturen ($\approx 2000K$), kontrollierte Abkühlverhältnisse, bestimmte Drücke und chemische Atmosphären, die sehr hohe apparative Anforderungen stellen. Das kristalline Wirtsgitter des laseraktiven Ions durch einfacher herstellbare amorphe Festkörper zu ersetzen, ist daher ökonomisch attraktiv.

Der Nd-Glas Laser, der oft anstelle eines Nd-YAG Lasers eingesetzt wird, ist bereits weit verbreitet. Glaslaser haben folgende physikalische Vorteile: Die größere spektrale Bandbreite des Laserübergangs ermöglicht intensive ultrakurze Pulse im Bereich einiger ps. Gläser sind in ausgezeichneter optischer Qualität herstellbar und bieten durch eine höher erreichbare Oberflächengüte geringere Wellenfrontverzerrungen.

Wegen der potentiell breiten Abstimmbarkeit in nahen IR ist insbesondere Cr^{3+} ein interessanter Kandidat für den Einsatz in amorphen Lasermaterialien. Alle Versuche mit amorphen Cr^{3+} Lasermaterialien scheiterten jedoch bisher an der relativ geringen Fluoreszenzquantenausbeute von Cr^{3+} dotierten Gläsern /72/. Im folgenden wird Cr^{3+} dotiertes Glas spektroskopisch und photothermisch mit dem Ziel untersucht, die Ursachen des Fluoreszenzlöschens aufzuklären.

Absorptions und Emissionsspektren der $Cr^{3+} 3d \rightarrow 3d$ Übergänge sind bei Gläsern und Kristallen gleichermaßen gut im Rahmen der Ligandenfeldtheorie /66/ erklärbar, wenn eine statistische Verteilung des Cr^{3+} auf unterschiedlichen Plätzen berücksichtigt wird (siehe Kap.III). So wurden auch die zwei wesentlichen Absorptionsbanden der Cr^{3+} -Gläser im VIS-Bereich, ähnlich wie im GSGG dem $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ und dem $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ Übergang zugeordnet /67/. Ein Absorptionsspektrum der in dieser Arbeit untersuchten $Cr^{3+} - LiCaOSi_2O_3$ -Gläser (60% SiO_2 , 27.5% Li_2CO_3 , 10% $CaCO_3$, 2.5% Al_2O_3), die bei GTE in USA (siehe /86/) mit den Cr^{3+} -Konzentrationen von 0.02 mol% und 0.05 mol% hergestellt wurden, ist in Fig. V.1 dargestellt.

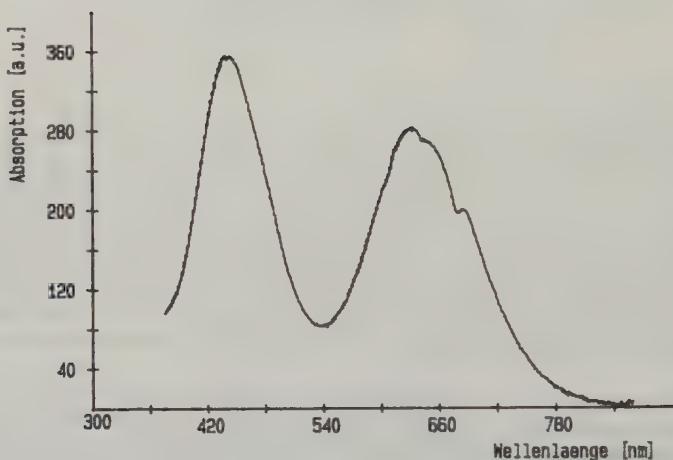


Fig. V.1 Absorptionsspektrum $\alpha(\lambda)$ der untersuchten Cr^{3+} - Silikat-Gläser. Die Ordinate ist nicht geeicht.

Das Absorptionsmaximum bei 685 nm wurde von Bates /68/ fälschlicherweise dem spinverbotenen ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ -Übergang zugeordnet, während Lempicki et al. /69/ diesen und den vermeintlichen 2T_1 Peak als eine bei low field Materialien auftretende Fano Anti-Resonanz /70,71/ identifizierten. Eine Fano-Antiresonanz tritt nach Sturge et al. /70/ immer dann auf, wenn spektral scharfe Absorptionslinien in einem Kontinuum liegen und interferieren. Die Kopplung ist durch Spin-Bahn Wechselwirkung gegeben. Dieser Fall tritt besonders deutlich bei den untersuchten Gläsern auf, bei denen das breite 4T_2 -Niveau über Spin-Bahn Wechselwirkung stark mit dem 2E -Niveau koppelt, da die Absorptionsmaxima sehr nahe zusammenliegen.

Bei den oxydischen Laserkristallen ähnelt $Cr^{3+} : (La, Lu)_5Ga_3O_{12}$ (LaLuGG) als low field Material mit dem ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ Übergang bei 14800 cm^{-1} /45/ dem hier untersuchten Cr^{3+} Silikat-Glas mit einem ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ Übergang bei 15480 cm^{-1} /73/ spektroskopisch am meisten. Während jedoch der LaLuGG eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\sim 100\%$ hat /57/, relaxiert der 4T_2 in Cr^{3+} -Silikat-Gläsern hauptsächlich nichtstrahlend. Im Vergleich von anderen kristallinen und amorphen Systemen wurden ähnliche Verhältnisse gefunden, z.B. bei $Cr^{3+} : Al(PO_3)_3$ -Kristallen und $Cr^{3+} : Al(PO_3)_3$ -Gläsern /72/. Die Fluoreszenzquantenausbeute war im Kristall ca. zehn mal höher als im Glas.

Andrews et al. /74/ postulierten nicht-fluoreszierende Cr^{3+} -Zentren, um den

schlechten Wirkungsgrad von geplanten Cr^{3+} -Glas Fluoreszenzkollektoren zu erklären. Bei zeitaufgelösten Messungen an Nd^{3+} codotierten Cr^{3+} -Silikat-Gläsern bestimmten sie über die Verringerung der Cr^{3+} -Fluoreszenzlebensdauer als Funktion der Nd^{3+} -Konzentration eine $Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ Energietransfereffizienz bis $\simeq 100\%$. Relative Fluoreszenzquantenausbeutemessungen der Nd^{3+} Emission bei $1.06 \mu m$ mit einer Ulbricht-Kugel (integrating sphere) ergaben bei gleicher Nd^{3+} Konzentrationsvariation nur Energietransfereffizienzen bis 41%. Die auftretende Diskrepanz der Transfereffizienzen erklärten Andrews et al. /74/ durch die oben erwähnten nichtfluoreszierenden Cr^{3+} -Zentren, die bei den zeitaufgelösten Emissionsmessungen nicht in Erscheinung treten, bei den cw-Experimenten durch ihre Absorption die Messung allerdings deutlich beeinflussen. Hierauf wird in der Diskussion (Kap.V.4) ausführlicher eingegangen.

Die Cr^{3+} -Ionen besitzen sowohl in den untersuchten Gläsern als auch in den Kristallen eine oktaedrische Sauerstoffumgebung mit leichten Verzerrungen. Die spektroskopischen Ergebnisse sowohl an Kristallen als auch an Gläsern lassen sich, wie bereits erwähnt, im Rahmen der Ligandenfeldtheorie unter Einbeziehung lokaler Schwingungsmoden sehr gut erklären. Da die Translationssymmetrie in Kristallen ligandenfeldtheoretisch keinen Einfluß auf die Spektren von Cr^{3+} -Zentren hat, kann diese lokale Theorie zur Erklärung der optischen Phänomene in amorphen Strukturen, bei denen keine Translationssymmetrie mehr gegeben ist, auch dienen. Die geringe Fluoreszenzquantenausbeute in Cr^{3+} -Gläsern sollte demnach im Rahmen dieser Beschreibung erklärbar sein, wenn spezielle amorphe Eigenschaften berücksichtigt werden.

Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Photokalorimeter bot sich die Möglichkeit, die allgemein unverstandene Problematik der geringen Fluoreszenzquantenausbeute in Cr^{3+} -Gläsern näher zu untersuchen.

Um das Auftreten eventueller nichtfluoreszierender Cr^{3+} -Zentren zu analysieren, wurden temperaturabhängig Lebensdauern, zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren und die Quantenausbeute im Bereich von 20K bis 300K gemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß "dunkle" Cr^{3+} -Zentren nicht auftreten, vielmehr scheint die Fluoreszenz aus zwei Klassen von Cr^{3+} -Zentren zu erfolgen, die ein sehr unterschiedliches Temperaturverhalten zeigen, das in den folgenden Kapiteln ausführlich behandelt wird.

V.1 Experimente zur Fluoreszenzquantenausbeute

Experimentelle Informationen über die wirksamen nichtstrahlenden Relaxationsmechanismen in Cr^{3+} -Gläsern erwartet man aus der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute. Mit der photokalorimetrischen Meßmethode in Kap.II ist es möglich, temperaturabhängige Wärmewirkungsgrade zu messen, um damit die Fluoreszenzquantenausbeute zu bestimmen.

Die geringere Wärmeleitfähigkeit des amorphen Materials ($\kappa \simeq 1 \text{ W/mK}$ bei 293K in Silikatgläsern) erhöhte wegen auftretender Temperaturgradienten den Fehler in η_H . Da die Wärmeleitfähigkeit der Gläser mit sinkender Temperatur noch weiter abnimmt, und deswegen Probleme mit Temperaturgradienten (siehe Kap.II) auftreten, konnten nur zwischen 240K und 300K kalorimetrisch Eichpunkte bestimmt werden. Ergänzend wurde die Intensität des gesamten Fluoreszenzspektrums (siehe Kap.V.1.2) bestimmt. Auf diese Weise konnten die optisch bestimmte relative Fluoreszenzquantenausbeute kalorimetrisch an diesen Temperaturpunkten geeicht werden und daraus absolute Werte im gesamten Bereich von 20K bis 320K abgeleitet werden.

V.1.1 Photokalorimetrische Messungen

Wärmewirkungsgrade η_H der Cr^{3+} -Gläser wurden nach dem gleichen Verfahren und mit dem gleichen Aufbau wie in Kap.II bestimmt. Die Nachweiseffizienz einer externen Testheizleistung war $\geq 96\%$. Reabsorption des Fluoreszenzlichtes und Streuverluste des Anregungslasers wurden nicht genau gemessen. Ein Maximalfehler für η_H von $\pm 8\%$ wurde abgeschätzt. Angeregt wurde mit einem Farbstofflaser ($\text{TEM}_{00} - \text{Mode}$) bei 655 nm mit Intensitäten bis 6000 W/cm^2 . Eine deutlich auftretende thermische Linse ab 3000 W/cm^2 und die kurze Lebensdauer verhinderten eine ausreichende Besetzung des angeregten Zustandes, so daß ESA vernachlässigbar blieb, i.e. $\eta_H(I) = \text{const.}$ (siehe Fig.(V.1.1)).

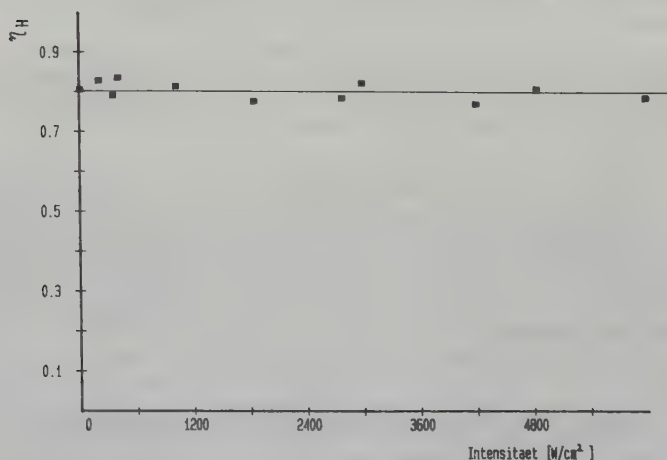


Fig.V.1.1 $\eta_H(I)$ im Bereich von $0 \rightarrow 6000 \text{ W/cm}^2$ für Cr^{3+} -Gläser

Die beiden untersuchten Proben mit Cr^{3+} -Konzentrationen von 0.02 mol% und

0.05 mol% zeigten im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Unterschiede für η_H . Die daraus bestimmten Werte für Q erhält man unter Berücksichtigung der Fluoreszenzschwerpunktsenergien (siehe Kap.V.3) aus Glg.(2.32):

$$Q = 0.25 \pm 0.02 \quad \text{bei } 293K$$

$$Q = 0.33 \pm 0.03 \quad \text{bei } 273K$$

$$Q = 0.43 \pm 0.035 \quad \text{bei } 239K$$

Die so ermittelten Werte für Q stellen natürlich Effektivwerte dar, da kalorimetrisch die Summe aller nichtstrahlender Relaxationsprozesse bestimmt wird und eine detailliertere Unterscheidung in einzelne Klassen von Cr^{3+} -Zentren ohne weiteres nicht möglich ist.

V.1.2 Optische Messungen

Bei Temperaturen unterhalb von 230K wurde die effektive Fluoreszenzquantenausbeute aus der Gesamtfluoreszenzintensität bestimmt. Mit dem experimentellen Aufbau nach Fig.V.1.2 wurde aus einem Teil des Anregungsvolumens das Fluoreszenzlicht senkrecht zum anregenden Laserstrahl über einen 45° -Polarisator auf den Monochromatorspalt abgebildet. Der Laser wurde auf eine konstante Ausgangsleistung geregelt und im Temperaturbereich von 320K bis 20K unter sonst konstant gehaltenen Bedingungen Fluoreszenzspektren gemessen. Die integrale Fluoreszenzintensität ergab dann unter Berücksichtigung der Absorption ein Maß für die relative effektive Fluoreszenzquantenausbeute, i.e. summiert über alle Zentren. Die absolute Eichung erfolgte mit den photokalorimetrischen Daten.

In Fig.V.1.2 ist die so bestimmte Fluoreszenzquantenausbeute als Funktion der Temperatur dargestellt. Man sieht einen deutlichen Anstieg von Q mit abnehmender Temperatur bis ab ca. 50K fast 85% aller angeregten Cr^{3+} -Zentren strahlend relaxieren.

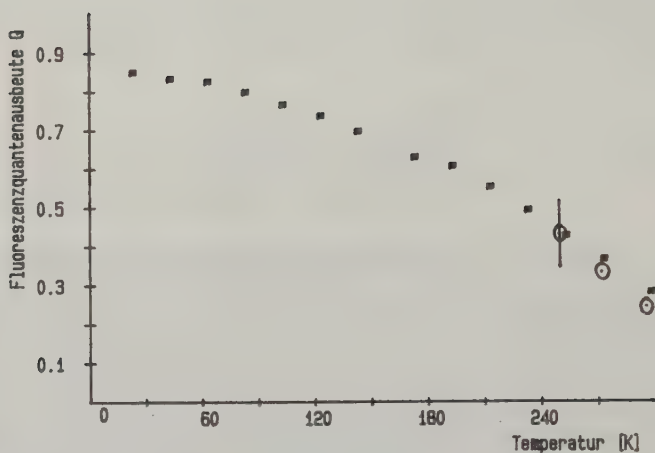


Fig. V.1.2 Effektive Fluoreszenzquantenausbeute als Funktion der Temperatur. Die photokalorimetrischen Eichpunkte sind als Kreise dargestellt.

Die Temperaturabhängigkeit von Q wird in Kap.V.4 näher diskutiert. Wie bereits erwähnt, ist Q ein effektiver Wert, d.h., eine über alle in den Gläsern vorkommende Cr^{3+} -Plätze gemittelte Fluoreszenzquantenausbeute. Eine detailliertere Unterscheidung einzelner Klassen von Cr^{3+} -Plätzen ist nur durch Zusatzinformationen möglich. Aus diesem Grund werden in den folgenden Kapiteln die Emissions- und Absorptionsbanden der Cr^{3+} -Gläser näher analysiert.

V.2 Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren

V.2.1 Fluoreszenzschwerpunkt

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Q erforderte bei jedem Temperaturpunkt den Fluoreszenzschwerpunkt, d.h., ein gesamtes Fluoreszenzspektrum. Die Fluoreszenzspektren wurden mit dem Aufbau in Kap.V.3 über einen AD-Wandler digitalisiert aufgenommen und auf einem IBM-AT-Rechner weiterverarbeitet.

Das Ergebnis der Analyse ist in Fig. V.2.1 dargestellt. Der Fluoreszenzschwerpunkt, der nach Glg.4.1 berechnet wurde, zeigt mit steigender Temperatur eine unerwartete Blauverschiebung. Bei Temperaturerhöhung erwartet man sowohl in Gläsern als auch in Kristallen aufgrund der thermischen Expansion eine abnehmende Ligandenfeldstärke /75,76/ und damit verbunden eine Rotverschiebung des Fluoreszenzspektrums, je nach thermischem Expansionskoeffizienten α . Bei Cr^{3+} -dotierten Kristallen wurde dieser Effekt beobachtet /75,76/, z.B. stellte McClure /80/ eine deutliche Rotverschiebung der 4T_2 Absorption von Rubin mit steigender Temperatur fest.

Im Gegensatz dazu zeigte sich bei Temperaturerhöhung in den untersuchten Gläsern eine deutliche, nahezu lineare Blauverschiebung des Fluoreszenzschwerpunktes ν_{SP} . Dieses Verhalten ist durch die Überlagerung der erwarteten geringen thermischen Rotverschiebung und einen offensichtlich dominanteren entgegengesetzten Effekt zu erklären. Die folgende eingehendere Analyse der Fluoreszenzspektren ermöglichte es, diesen Effekt zu erklären. (siehe Diskussion in Kap.V.4)

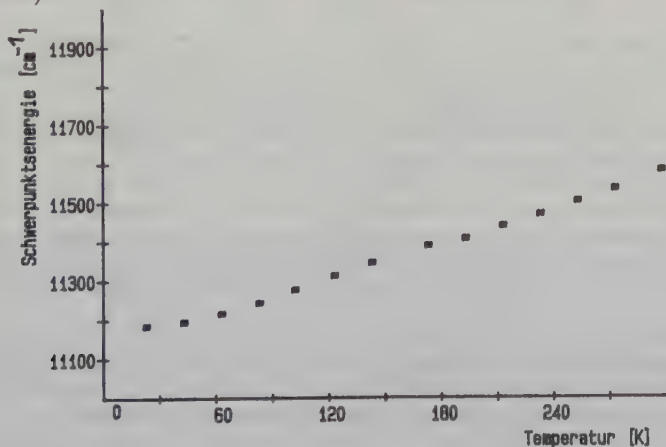


Fig. V.2.1 ν_{SP} als Funktion der Temperatur

V.2.2 Fluoreszenzspektren

Der Fluoreszenzschwerpunkt ν_{SP} repräsentiert nach Glg.4.1 eine mittlere Fluoreszenzenergie. Um die Blauverschiebung anhand der Spektren zu verdeutlichen, wurden in Fig. V.2.2 zum Vergleich an drei Temperaturpunkten normierte Spektren dargestellt.

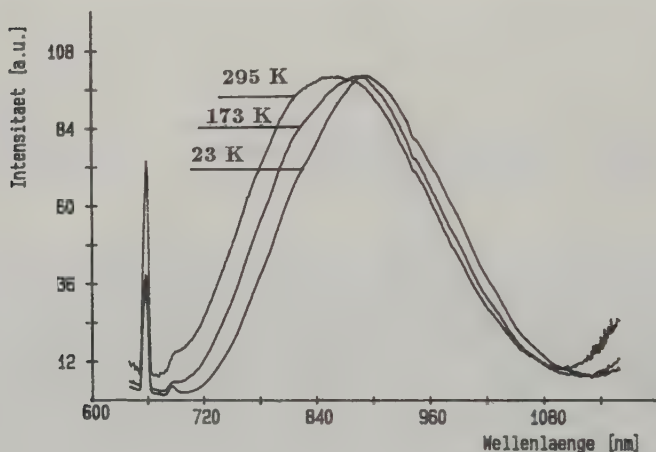


Fig. V.2.2 Im Maximum normierte Emissionsspektren bei 295K, 173K und 23K

Man sieht in Fig. V.2.2 zusätzlich zu einer Verschiebung des gesamten Spektrums ins Blaue eine Änderung der Bandenform mit steigender Temperatur. Eine nichtnormierte Darstellung der Spektren (Fig. V.2.3) zeigt bei konstanter Anregungsdichte deutlich das Anwachsen der Gesamtintensität mit sinkender Temperatur, das bereits in Kap.V.1 (Fig. V.1.2) dargestellt ist. Die Schwerpunktsverschiebung ins Blaue läßt sich allerdings nur erahnen. Ein Teilspektrum mit einem Maximum bei ca. 12400cm^{-1} (siehe Fig. V.2.3) deutet sich durch eine zusätzliche Schulter an, die bei allen Temperaturen auftritt.

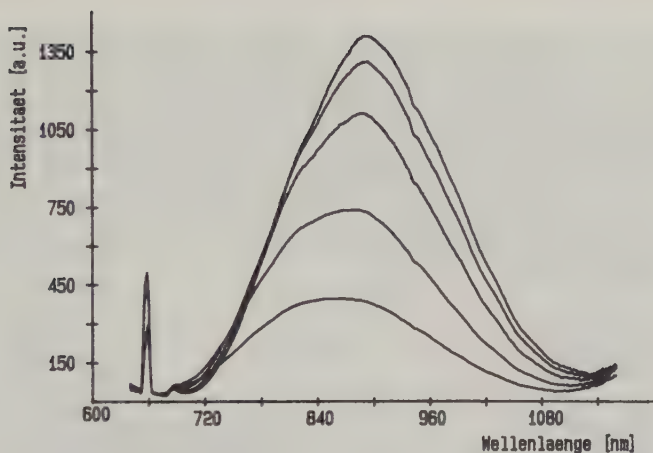


Fig. V.2.3 Reale Emissionsspektren bei konstanter Anregungsdichte. Die Spektren entsprechen von oben nach unten den Temperaturen 29K, 89K, 139K, 219K und 298K.

In einem idealen Kristall, bei dem nur gleiche Gitterplätze vorkommen, hat man ausschließlich einen Nullphononübergang, der entsprechend verbreitert sein kann. Diese Verbreiterungen sind homogen, d.h., alle optischen Zentren verhalten sich gleich. Durch Verzerrungen und Verunreinigungen, die in Kristallen nie ganz zu vermeiden sind, ergeben sich zusätzliche inhomogene Linienverbreiterungen. Gewisse Gitterplätze sind gegenüber anderen ausgezeichnet, und man hat i.a. eine statistische gaußförmige Verteilung von Gitterplätzen um einen mittleren Gitterplatztyp. Inhomogene Linienverbreiterungen lassen sich z.B. mit dem Verfahren des "Fluorescence Line Narrowing" (FLN) untersuchen, bei dem mit einem sehr schmalbandigen Laser nur eine bestimmte Gruppe der fluoreszierenden Zentren angeregt und die entsprechende Emission untersucht wird.

Da in Cr^{3+} Gläsern sicherlich eine weite statistische Verteilung von verschiedenen Cr^{3+} Plätzen vorliegt, ist die Fluoreszenzbande im wesentlichen die Superposition aller Phononseitenbanden zu einem stark inhomogen verbreiterten ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ Übergang. Die Bandenform ergibt sich daher einerseits aus der spektralen Verteilung der Nullphononübergänge und andererseits aus den Energien und Zustandsdichten der ankoppelnden Phononen. In Gläsern ist die Variation der ankoppelnden Schwingungen groß, da sich die verschiedenen Plätze sowohl in der Nahordnung als auch in der Punktsymmetrie unterscheiden. Eine Entfal-

in der Nahordnung als auch in der Punktsymmetrie unterscheiden. Eine Entfaltung der inhomogenen Verteilungsfunktion aus dem gemessenen Spektrum ist daher nicht möglich.

Da bei allen Temperaturen eine Schulter in der Fluoreszenzbande auftrat, wurde versucht, das Spektrum mit Ausnahme des Bereiches der R-Linien durch zwei Gaußkurven zu beschreiben. Zunächst wurde ein blaue Komponente mit dem Maximum bei 12400cm^{-1} mit einer für die $\text{Cr}^{3+} \text{ } ^4T_2$ Emission typischen spektralen Breite, i.e. die halbe Breite des Spektrums, an der die Amplitude auf $1/e$ abgefallen ist ($1100\text{cm}^{-1} - 1400\text{cm}^{-1}$), gewählt und die Amplitude dem realen Spektrum angepaßt. Das Differenzspektrum wurde dann durch eine weitere Gaußkurve analysiert. Mit der Wahl realistischer, konsistenter Parameter für die Spektralbreite und das Maximum, konnten alle Spektren sehr gut durch zwei Gaußkurven, die ihr Maximum bei 12400cm^{-1} und 10950cm^{-1} hatten, beschrieben werden.

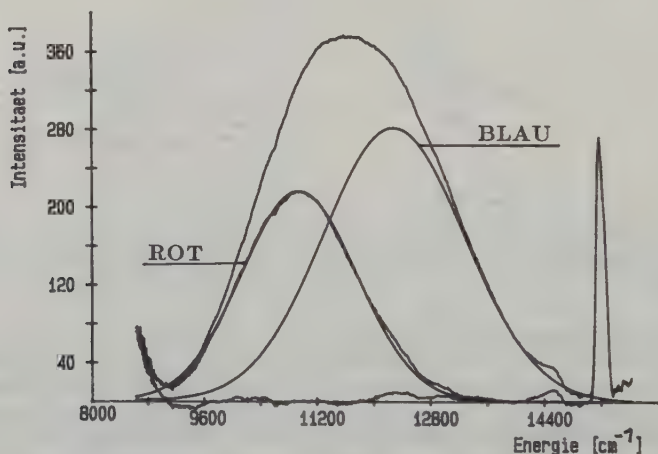


Fig. V.2.4 Graphische Darstellung der Doppelstruktur

In Fig. V.2.4 ist das Procedere graphisch dargestellt: Man sieht den theoretischen blauen Anteil, das Differenzspektrum, das reale Differenzspektrum, welches nur schwer von der zweiten theoretischen Gaußkurve zu unterscheiden ist, und das zweite reale Differenzspektrum, das bis auf den Bereich um die R-Linien verschwinden muß.

Die Lage der Emissionsspektren in den untersuchten Silikatgläsern wird aufgrund des geringen thermischen Expansionskoeffizienten kaum von der Temperatur beeinflusst. Die Doppelgaußanalyse wurde deshalb immer bei konstanten

erfolgte nur unter Variation der Spektralbreite und der Höhe des Maximums. Bei allen untersuchten Temperaturen (20K - 300K) ließ sich unter diesen Bedingungen eine gute Beschreibung der Bandenform erreichen.

Diese Gaußkurvenanalyse der Fluoreszenzspektren ergab ein sehr unterschiedliches Verhalten der beiden Teilspektren. Der blaue Anteil blieb von 20K bis ca. 230K hin in seiner Intensität nahezu konstant und ging dann bei Temperaturen oberhalb von 230K sehr deutlich zurück, während der rote Anteil fast linear in seiner Intensität von 20K bis 300K abfiel. Die Intensitäten der theoretischen Gaußkurven sind als Funktion der Temperatur in Fig. V.2.5 dargestellt.

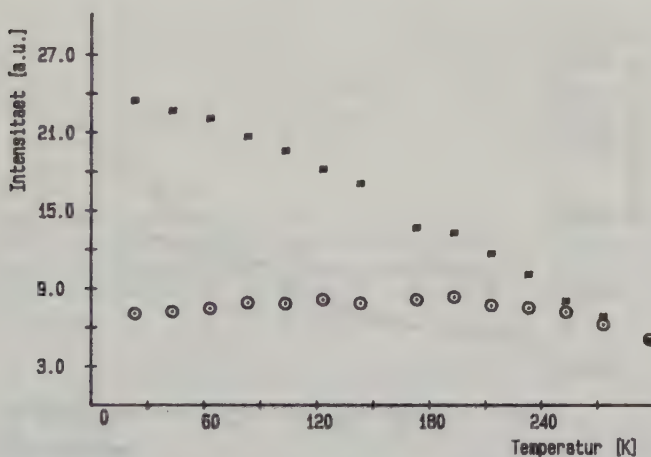


Fig. V.2.5 Temperaturabhängigkeit der Intensitäten von den angepassten Gaußkurven. Der rote Anteil ist durch Quadrate und der blaue - durch Kreise dargestellt.

V.2.3 Analyse der Spektralbreiten

Die Temperaturabhängigkeit der Spektralbreiten (s.o.) von Phononseitenbändern kann im Rahmen der Näherung einer einzigen Konfigurationskoordinate (single configuration coordinate model) berechnet werden /76/. Unter Berücksichtigung der Born-Oppenheimer-Näherung und nur einer effektiven totalsymmetrischen Schwingungsmode, der Atmungs schwingung, gilt für die Spektralbreite $\sigma_e(T)$:

$$\sigma_e(T) = \sigma_e(0) \sqrt{\coth \frac{\hbar \omega_0}{2kT}} \quad (4.2)$$

$$\sigma_e(T) = \sigma_e(0) \sqrt{\coth \frac{\hbar\omega_0}{2kT}} \quad (4.2)$$

wobei $\hbar\omega_0$ die Schwingungsenergie bezeichnet, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.

Die beiden Teilspektren zeigten ein deutlich unterschiedliches Temperaturverhalten bzgl. der Spektralbreiten. In Fig. V.2.6 sind die temperaturabhängigen Spektralbreiten jeweils für den blauen und roten Anteil dargestellt.

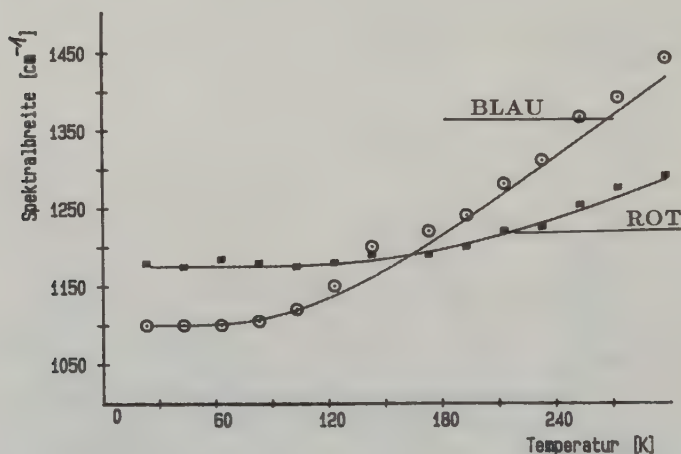


Fig. V.2.6 Spektralbreiten der Teilspektren als Funktion der Temperatur

Eine optimale Anpassung der nach (5.2) berechneten Werte an die experimentellen Werte läßt sich für den blauen Anteil mit

$$\sigma_e(0) = 1100 \text{ cm}^{-1}, \quad \hbar\omega_0 = 290 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$$

und für den roten Anteil bei

$$\sigma_e(0) = 1190 \text{ cm}^{-1}, \quad \hbar\omega_0 = 500 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$$

erreichen. Da die Spektralbreiten durch eine Gaußkurvenanalyse gewonnen wurden, kann leicht ein systematischer Fehler auftreten, so daß die Schwingungsenergien im Rahmen von $\pm 30\%$ angegeben werden.

Von Zeller et al. /91/ wurde für amorphes SiO_2 eine Debye- Temperatur von 500K bestimmt, was einer Phononenergie von $\omega_D = 350\text{ cm}^{-1}$ entspricht. Dies sollte auch ungefähr die Debye-Temperatur der untersuchten Gläser sein.

V.2.4 Analyse der Absorptionsspektren

Die Zerlegung der Fluoreszenzspektren in zwei Gaußkurven (Kap.V.2.3) legt eine entsprechende Analyse der 4T_2 -Absorption nahe. Erwartungsgemäß ließen sich den beiden Emissionsbanden entsprechend zwei Absorptionsbanden mit gleichen Halbwertsbreiten und Maximumsabstand finden. Hinweise auf zwei 4T_2 -Absorptionsbanden in Cr^{3+} -Gläsern sind bereits bei Lempicki et al. /69/ zu finden, die mit einer Doppelgaußkurve die 4T_2 -Absorption des Cr^{3+} in vier strukturell sehr unterschiedlichen Gläsern beschrieben, um eine Fano-Antiresonanz des 2E und 2T_1 zu untersuchen. Wie in /69/ bereits erwähnt, besteht bei der Beschreibung der 4T_2 - Absorptionsbande das hauptsächliche Problem in der Überlagerung mit der 4T_1 -Bande, was die Eindeutigkeit der Analyse unsicher macht.

Die Absorption der untersuchten Gläser im Bereich des 4T_2 - Übergangs kann unter den oben genannten Schwierigkeiten einigermaßen zufriedenstellend durch zwei Gaußkurven (Fig. V.2.7) bei 14850cm^{-1} und 16300cm^{-1} mit den jeweiligen Spektralbreiten von 1280cm^{-1} und 1440cm^{-1} und einem Amplitudenverhältnis von 0.93 beschrieben werden.

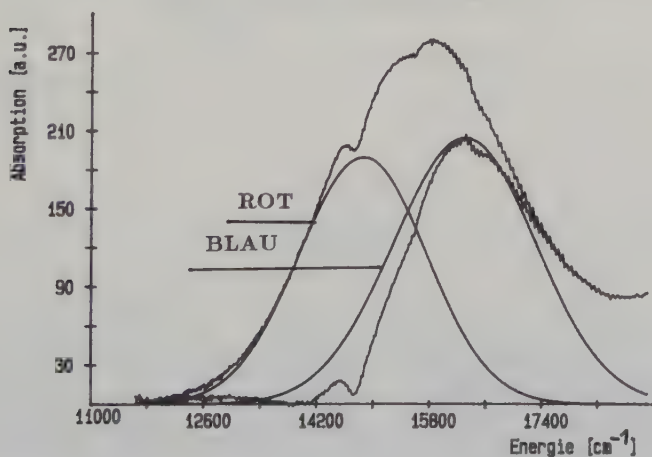


Fig. V.2.7 4T_2 -Absorptionsspektrum des Cr^{3+} - Glases bei 295 K .

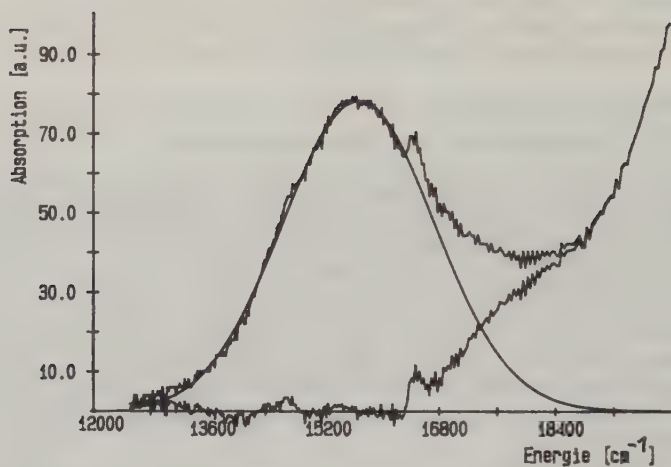


Fig. V.2.8 4T_2 -Absorptionsspektrum und angepaßte Gaußkurve von GSGG. Die Schulter bei ca. 15800 cm^{-1} ist durch einen systematischen Meßfehler verursacht. Das Differenzspektrum ist ebenfalls dargestellt.

V.3 Zeitaufgelöste Spektroskopie

V.3.1 Lebensdauerermessungen

V.3.1.1 Experimenteller Aufbau

Die temperaturabhängigen Lebensdauermessungen an Cr^{3+} -Silikat-Gläsern wurden mit dem Versuchsaufbau in Fig.V.3.1 durchgeführt. Der Kryostat, der mit einem geschlossenen He - Kreislauf nach dem Gifford McMahon Prinzip arbeitete, ließ sich auf Temperaturen von 20K bis 300K $\pm 1K$ regeln, indem man gegen die Kühlung heizte. Die Fluoreszenz wurde senkrecht zur Anregung beobachtet. Der Monochromator war mit einem IR-Gitter und einer S1 Photokathode bestückt, die einen spektralen Detektionsbereich von 600nm bis 1160 nm gestatteten. Die Fluoreszenzintensität wurde mit einem digitalen Speicherosilloskop (LeCroy 100 MHz, 8 Bit), das intern über eine einstellbare Anzahl von Laserpulsen mittelte, aufgenommen. Die Linearität des Detektorsystems wurde mit einem Neutralfilter überprüft. Polarisierungseffekte ließen sich durch ein 45° Polarisationsfilter unterdrücken. Die Datenauswertung erfolgte mit einem Z80 CP/M und einem IBM MsDos Rechnersystem. Angeregt wurde mit einem Farbstofflaser (Lambda Physik, Farbstoff DCM) mit einer spektralen Bandbreite von 10^{-1} cm^{-1} , der von einem frequenzverdoppelten Nd-YAG Laser gepumpt wurde. Die Pulsenergien lagen im Bereich von 10 mJ bei einer Pulslänge von 12ns.

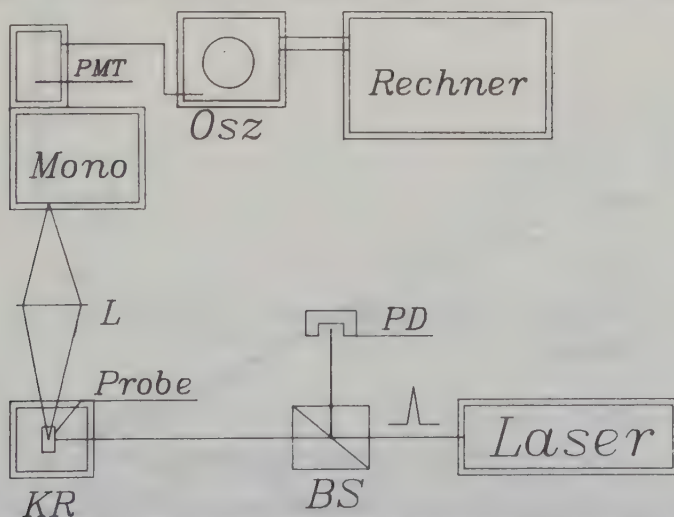


Fig. V.9.1 Versuchsaufbau zur Lebensdauerermessung. Kr := Kryostat; L := Linse; PM:= Photokathode; Osz:= digitales Speicheroszilloskop mit internem Averager, BS := Strahlteiler, PD := Photodiode.

V.3.1.2 Mittlere Fluoreszenzlebensdauer

Der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzabklingfunktion war bei allen untersuchten Temperaturen, Konzentrationen (0.02 mol% und 0.05 mol%) und Detektionswellenlängen (700 nm bis 1060 nm) nichtexponentiell. In Fig.(V.3.3) ist die Abklingkurve bei einer Wellenlänge von 880nm logarithmiert dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß selbst bei einer Temperatur von 23K nichtexponentieller Zerfall auftritt.

Das Abklingen der 4T_2 Fluoreszenz der Cr^{3+} -Gläser ist nichtexponentiell und setzt sich nach [73] aufgrund der verschiedenen lokalen Ligandenfeldstärken der Cr^{3+} -Zentren aus vielen Lebensdauern zusammen, die im Bereich von $2\mu s$ bis $100\mu s$ liegen. Die Antwortfunktion des Detektorsystems auf den 12ns breiten Anregungspuls lag im Bereich von 200ns. Eine zeitliche Entfaltung konnte aufgrund der oben angegeben kürzesten Fluoreszenzlebensdauer vernachlässigt werden.

Da sich einem nichtexponentiellen Abklingen der Fluoreszenz keine eindeutige Lebensdauer zuordnen ließ, wurde der Lebensdauerschwerpunkt

$$\tau_{SP} = \frac{\sum_i t_i C(t_i)}{\sum_i C(t_i)} \quad (5.1)$$

bestimmt. Hierbei ist $C(t_i)$ die Anzahl der Photonen in willkürlichen Einheiten zur Zeit t_i .

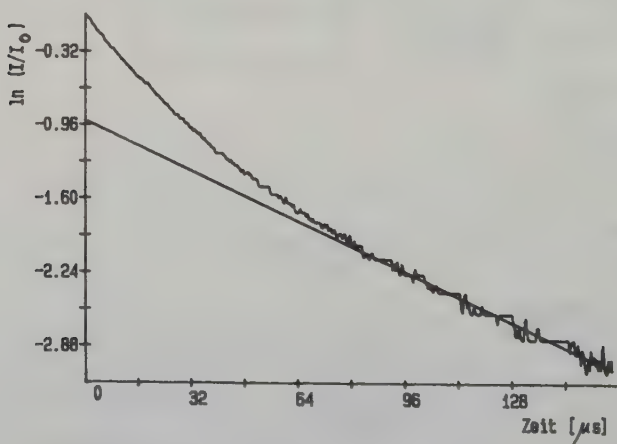


Fig.V.3.2 Abklingkurve der 4T_2 Fluoreszenz in Cr^{3+} Silikatglas (0.05 mol%) bei 23K in logarithmierter Darstellung.

V.3.1.3 Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer

Der nach Glg.5.1 bestimmte Lebensdauerschwerpunkt als Funktion der Temperatur ist in Fig.V.3.3 dargestellt. Die Probe mit einer Konzentration von 0.05 mol% wurde bei 650 nm in das Absorptionsmaximum der 4T_2 -Bande angeregt und die Lebensdauer im Maximum der Fluoreszenz bei 880nm bestimmt. τ_{SP} verlängert sich deutlich von

$$\tau_{SP} \simeq 27\mu s \text{ bei } 300K$$

auf

$$\tau_{SP} \simeq 46\mu s \text{ bei } 20K.$$

Dies ist vergleichbar mit einer gemessenen strahlenden Lebensdauer an dem low-field Laserkristall $Cr^{3+} : LaLuGG$ bei 293K von $68\mu s$ /57/.

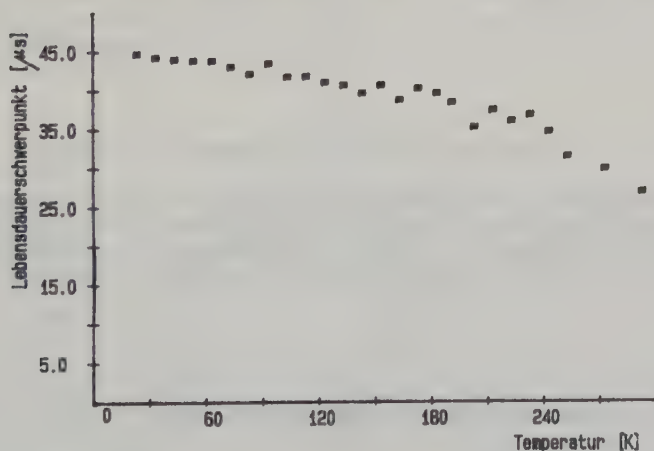


Fig. V.3.3 τ_{SP} als Funktion der Temperatur

Die relativ starke Streuung der Meßwerte in Fig.(V.3.4) liegt in Glg.(5.1) begründet: Für zunehmendes t wird das Rauschen von $C(t)$ stark gewichtet, und so ein Streulichtuntergrund hervorgehoben.

V.3.1.4 Wellenlängenabhängigkeit der Lebensdauer

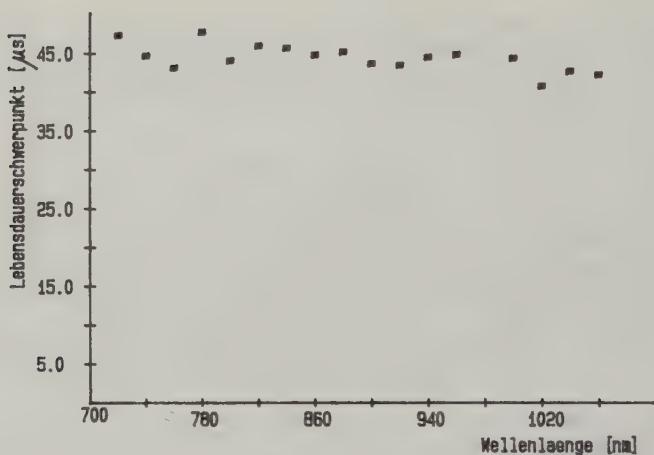


Fig.V.3.4 τ_{SP} als Funktion der Fluoreszenzwellenlänge bei 173K

Der Fluoreszenzlebensdauerschwerpunkt hängt bei konstanter Anregungswellenlänge (650nm) gering von der Emissionswellenlänge ab. Mit zunehmender Fluoreszenzwellenlänge ist tendentiell eine Verringerung von τ_{SP} (ca.10%) festzustellen (Fig.V.3.4). Dies legt die Messung von zeitaufgelösten Spektren nahe.

V.3.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren

V.3.2.1 Experimente

Die Experimente wurden mit dem Aufbau Fig.(V.3.1) durchgeführt. Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren werden i.d.R. mit einem Boxcar-Averager bei fest eingestellter Verzögerung und Fensterbreite gemessen. Bei einer Pulsrepetitionsrate von 20Hz dauerte im Fall der Cr^{3+} Gläser die Aufnahme eines Spektrums mit ausreichendem Signal-Rausch Verhältnis auf diese Weise ca. 30 min. Da unterschiedliche Verzögerungszeiten und Torbreiten untersucht wer-

den sollten, wurde ein schnelleres Verfahren bevorzugt, bei dem in Schritten von 20nm eine gesamte Fluoreszenzabklingkurve gemessen wurde. Aus den Daten konnten dann in einem Rechner durch Wahl eines beliebigen zeitlichen Ausschnitts zeitaufgelöste Spektren gewonnen werden. Da ein Fluoreszenzspektrum der untersuchten Gläser sehr glatt verläuft (siehe Fig.(V.2.2)), war die Schrittweite von 20nm für die zeitaufgelösten Spektren ausreichend. Für alle Spektren wurde die gleiche Anregungswellenlänge (650 nm) im Absorptionsmaximum des 4T_2 gewählt. Um Langzeitschwankungen in der Anregungsintensität zu berücksichtigen, folgte jeder Lebensdaueremessung eine Messung der Laserpulsenergie.

V.3.2.2 Ergebnisse

In Fig.(V.3.5) sind zwei amplitudennormierte Cr^{3+} -Spektren (0.05 mol%) bei 73K dargestellt. Das breitere Spektrum mit einem relativ stärkeren Anteil bei kürzeren Wellenlängen gibt das Fluoreszenzverhalten nach einer Verzögerungszeit von 50 μ s mit einer Torbreite von 5 μ s wieder, während bei 1 μ s Verzögerungszeit und 1 μ s Torbreite die Fluoreszenz deutlich durch einen langwelligeren Anteil bestimmt wird. Eine genauere Analyse zeigt, daß von 5 μ s bis zu 50 μ s Verzögerungszeit der kurzwellige Anteil im Fluoreszenzspektrum kontinuierlich zunimmt. Die etwas unregelmäßige Struktur der Spektren ist systematisch, da mit steigender Verzögerungszeit das Signal/Rausch - Verhältnis stark abnimmt.

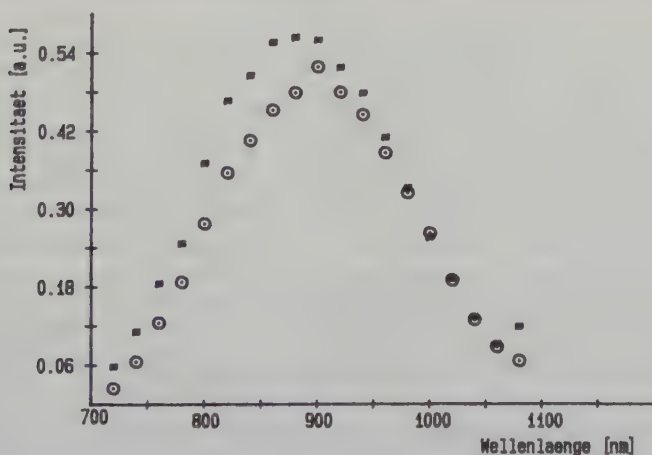


Fig.V.3.5 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren bei 73K. Die Kreise entsprechen einer Verzögerungszeit von 1 μ s und einer Torbreite von 1 μ s, während die Quadrate jeweils 50 μ s und 5 μ s entsprechen.

Experimente unter cw-Anregung, die in Kap.(V.2) behandelt wurden, ließen eine Einteilung des Fluoreszenzspektrums in zwei wesentliche Klassen zu. Diese Spektren korrelieren mit denen in Fig.V.3.5. Hierauf wird in der Diskussion in Kap V.4 näher eingegangen.

V.4 Diskussion

Aus den vorhergehend dargestellten Ergebnissen lassen sich im Rahmen einfacher Modelle wichtige qualitative Erkenntnisse über das Verhalten der Cr^{3+} -Ionen in Silikatgläsern gewinnen:

Cr^{3+} besetzt in diesen anorganischen Gläsern Plätze mit nahezu oktaedrischer Sauerstoffumgebung, die bezüglich ihrer Ligandenfeldstärken und lokalen Schwingungsfrequenzen nicht, wie erwartet, einfach statistisch verteilt sind, sondern sich in zwei Klassen einteilen lassen. Diese Einteilung resultiert aus einer Analyse der 4T_2 -Absorptions- und Emissionsbanden, die zwei deutlich unterscheidbare Teilspektren zeigte. Eine Begründung für die genannte Unterscheidung in zwei Teilspektren wird im folgenden Kapitel gegeben und resultierende Konsequenzen werden diskutiert. Im weiteren wird dann die effektive Fluoreszenzquantenausbeute näher analysiert.

V.4.1 Doppelstruktur der Absorptions- und Fluoreszenzspektren

Die Emissionsspektren lassen sich bei allen Temperaturen fast vollständig durch zwei Gaußkurven beschreiben, die auch in der Absorption gefunden werden. Das Fluoreszenzspektrum zeigt bei allen Temperaturen zwischen 20K und 300K an der gleichen Stelle eine Schulter, die eine solche Doppelstruktur nahelegt. Eine konsistente Beschreibung war bei allen Temperaturen mit konstanter Maximumsenergie ν_0 sehr gut möglich. Die angepassten Spektralbreiten treten in vergleichbaren "low field" Cr^{3+} -Laserkristallen auch auf [45] und sind insofern physikalisch sinnvoll. In der zugehörigen Absorptionsbande lassen sich zwei entsprechende Gaußkurven mit gleichem energetischem Abstand und gleichen Spektralbreiten wie in der Emission wiederfinden.

Die Doppelstruktur kann nicht einer Schwingungsprogression zum gleichen Übergang zugeordnet werden. In einer solchen Schwingungsprogression sollte das Verhältnis der Oszillatorenstärken beider Komponenten mit sinkender Temperatur nahezu konstant sein, während sich das Verhältnis der Emissionsintensitäten drastisch ändert. Die gefundenen Teilspektren deuten auf die Existenz zweier inhomogener energetisch unterscheidbarer Verteilungen von Cr^{3+} -Plätzen in den Silikatgläsern hin.

Mit dem sehr unterschiedlichen Temperaturverhalten der spektralen Komponenten kann direkt die ungewöhnliche, in Kap. V.2 dargestellte Blauverschiebung des Fluoreszenzschwerpunktes mit steigender Temperatur verstanden werden. Der tieferenergetische Anteil des Fluoreszenzspektrums, der hier als rotes Teilspektrum bezeichnet wird, wächst mit sinkender Temperatur in seiner Intensität deutlich stärker als der höherenergetische Anteil, i.e. das blauere Teilspektrum. Hieraus resultiert die gemessene Blauverschiebung des Fluoreszenz-

schwerpunktes mit steigender Temperatur, die in Fig.V.2.1 dargestellt ist.

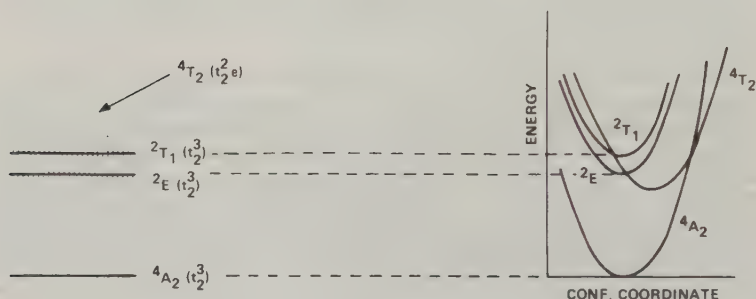


Fig.V.4.1 Konfigurationskoordinatenmodell mit einer Koordinate (aus /90/)

Die beiden Teilspektren lassen sich weiterhin durch ihre etwas unterschiedlichen Lebensdauern, die in Kap.V.3 behandelt wurden, unterscheiden. Aus den normierten, zeitaufgelösten Spektren in Fig.V.3.5 sieht man deutlich eine Schulter im kurzwelligeren Anteil des Spektrums herauswachsen, wenn das Meßfenster zu längeren Verzögerungszeiten hin verschoben wird. Bildet man das Differenzspektrum aus den beiden zeitaufgelösten Spektren, so ergibt sich eine weitere experimentelle Tatsache, die mit einer Doppelgaußanalyse konsistent ist:

In Fig. V.4.2 ist das relativ stark verrauschte Differenzspektrum der beiden Teilspektren dargestellt. Eine Gaußkurve, die im wesentlichen in ihrer Maximumsenergie und Spektralbreite dem blauen Teilspektrum entspricht, kann die Meßwerte grob beschreiben. Das Auftreten zweier unterschiedlicher Teilspektren in den Gläsern läßt sich also aus zwei unabhängigen Experimenten in Verbindung mit Konsistenzargumenten verifizieren.

Vor dieser Arbeit waren bereits in /69/ indirekte Hinweise auf zwei Teilspektren in verschiedenen Cr^{3+} -dotierten Gläsern gegeben. Um eine Fano-Antiresonanz zu erklären, wurden in /69/ die $4T_2$ -Absorptionsbanden durch eine Doppelgaußanalyse numerisch angepaßt, allerdings ohne eine grundsätzliche Bedeutung zu diskutieren. Aus /69/ ist zu erkennen, daß die erwähnte Doppelstruktur in verschiedenen Gläsern auftritt und darin möglicherweise eine grundsätzliche Eigenschaft der amorphen Mikrostruktur zum Ausdruck kommt. Eine systematische Analyse mit mehreren Glaskompositionen war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da keine weiteren Proben verfügbar waren.

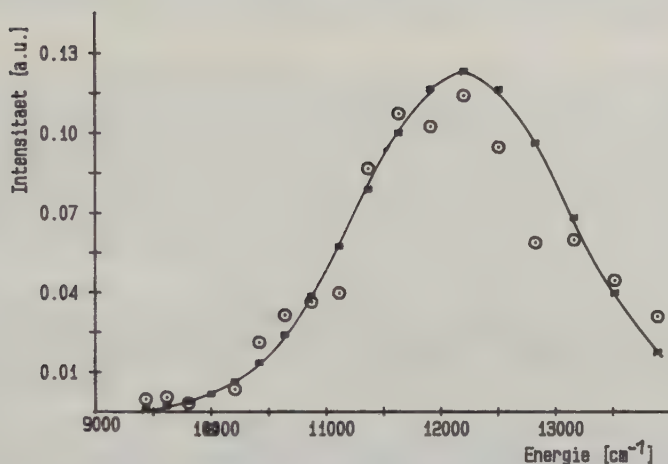


Fig. V.4.2 Differenzspektrum (Kreise) aus den zeitaufgelösten Spektren in Fig. V.3.5. Die durchgezogene Kurve (Kästchen) stellt eine angepaßte Gaußkurve bei 12300cm^{-1} mit einer Spektralbreite von 1440cm^{-1} dar.

Um einen Unterschied zwischen amorphen und kristallinen Substanzen zu verdeutlichen, wurde in Kap. V. 2 auch ein GSGG- Absorptionsspektrum qualitativ analysiert:

Sturge et al. /92/ beschrieben die Emissions- und Absorptionsbandenform $\sigma(\nu)$ von $V^{2+} : \text{KMgF}_3$ im Rahmen eines einfachen Konfigurationskoordinatenmodells durch eine Huang-Pekar Funktion:

$$\sigma(\nu) = \sigma_0 \frac{e^{-S} x^S}{\Gamma(x+1)} \quad .$$

S ist der Huang-Rhys Faktor und x wird aus ν und der Phononfrequenz ν_0 bestimmt: $x = (\nu - \nu_0)/\nu_0$. Eine Beschreibung des GSGG Absorptions bzw. Emissionsspektrums durch eine Huang-Pekar Funktion wurde in /57/ versucht. Die Bandenformen ließen sich nur qualitativ bei 4 K mit $S=5$ und $\hbar\omega_0 = 305\text{cm}^{-1}$ beschreiben.

Da sich die 4T_2 -Emissions- und Absorptionsbandenform in den Silikatgläsern gut durch Gaußkurven analysieren ließ, wurde dies phänomenologisch auch an GSGG versucht. In Fig. V.2.8 ist deutlich zu sehen, daß die Absorptionsbande in GSGG durch nur eine Gaußkurve gut beschreibbar ist. Die Spektralbreite von 1440cm^{-1} stimmte relativ gut mit der des blauen Teilspektrums in den

Silikatgläsern von 1480cm^{-1} überein. Die Emissionbande wich durch die starke Asymmetrie zwar deutlich von einer Gaußkurvenform ab, Hinweise auf eine Doppelstruktur konnten aber nicht gefunden werden.

Im Rahmen eines vereinfachenden Konfigurationskoordinatenmodells lassen sich aus den Fitparametern der Doppelgaußanalyse wichtige Größen zur Beschreibung der beiden Teilspektren grob bestimmen. In dem Konfigurationskoordinatenmodell werden die an den optischen Übergang ankoppelnden Phononen durch eine einzige, effektive Schwingung mit der Frequenz ω_0 und der generalisierten Koordinate Q_0 dargestellt (siehe Fig. V.4.1). Aus der gleichen Spektralbreite der Teilspektren in Absorption und Emission ergibt sich eine nahezu gleiche Schwingungsenergie $\hbar\omega_0$ im Grundzustand und angeregten Zustand, i.e. die gleiche Krümmung der Potentialparabeln.

Da die jeweiligen Absorptions- und Emissionbanden spiegelsymmetrisch sind, folgt aus dem Emissionsmaximum des blauen Teilspektrums bei 12400cm^{-1} und dem zugehörigen Absorptionsmaximum bei 16300cm^{-1} eine Nullphononenergie von

$$E_{0-\text{Phonon}} = 14350 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$$

Mit Kenntnis der Energie des ankoppelnden effektiven Phonons $\hbar\omega_0$ läßt sich dann ein Huang-Rhys Faktor S ableiten. S stellt die Anzahl der im Mittel ankoppelnden Phononen des Übergangs dar und wird aus der Verschiebung der Gleichgewichtskordinaten (Q_0^* , Q_0) der Parabeln im angeregten und Grundzustand folgendermaßen bestimmt:

$$S\hbar\omega_0 = \frac{1}{2}m\omega_0^2(Q_0^* - Q_0)^2 \quad .$$

$\frac{1}{2}m\omega_0^2(Q_0^* - Q_0)^2$ entspricht der halben Stokesverschiebungsenergie.

Im Fall des blauen Teilspektrums erhält man aus $\hbar\omega_0 = 300 \pm 100\text{cm}^{-1}$ und $\frac{1}{2}m\omega_0^2(Q_0^* - Q_0)^2 = 1950\text{cm}^{-1}$:

$$S = 6.5 \pm 2 \quad .$$

Für das rote Teilspektrum erhält man eine Nullphononenergie von

$$E_{0-\text{Phonon}} = 12900 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$$

mit einem S von :

$$S = 3.9 \pm 1 \quad .$$

Imbusch et al. /75/ haben die 4T_2 Absorptionsbande bei Rubin im Rahmen eines Konfigurationskoordinatenmodells mit $\hbar\omega_0 = 450 \text{ cm}^{-1}$ und $S=4$ sehr gut theoretisch beschreiben können. Bei den untersuchten Gläsern ist dieses vereinfachende Modell sicherlich nur unter Vorbehalten anzuwenden, man erhält

aber realistische Werte, die trotz der relativ großen Fehlerunsicherheiten mit zur Identifikation der beiden Klassen von Cr^{3+} -Plätzen beitragen könnten.

Wie zu Anfang bereits erwähnt (Kap V.1) ist das Auftreten der beiden Teilspektren in den untersuchten Cr^{3+} - Silikatgläsern, die bei 295K im Verhältnis von ca. 1:1 skalieren, ein wesentlicher Schlüssel für das Verständnis des Energietransfers in Nd^{3+} kodotierten Cr^{3+} - Gläsern. Andrews et al /74/ stellten eine deutliche Diskrepanz der $Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ Energietransfereffizienz fest, indem sie den $Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ - Energieübertrag mit zwei systematisch unterschiedlichen Meßmethoden untersuchten, die eigentlich das gleiche Ergebnis liefern sollten.

Aus der Abnahme der Fläche unter den Cr^{3+} - Fluoreszenzlebensdauerkurven bei 750 nm /74/ mit steigender Nd- Konzentration konnte bei $n_{Nd} = 10 * n_{Cr}$ dynamisch ein fast vollständiger Energietransfer vom Cr^{3+} auf das Nd^{3+} bestimmt werden. Diese Energie sollte als Nd - Fluoreszenz bei $1.06\mu m$ nachzuweisen sein:

Mit einer Ulbricht-Kugel (integrating sphere) wurde als Referenz zunächst bei reinem Nd^{3+} -Glas die relative Fluoreszenzquantenausbeute bestimmt. Eine zweite Messung wurde mit $Cr^{3+} Nd^{3+}$ - Gläsern durchgeführt, indem stationär bei 660 nm ausschließlich Cr^{3+} -Ionen angeregt wurden. Aus den cw-Messungen ergab sich eine relative Transfereffizienz von ca. 40% anstatt der dynamisch beobachteten $\simeq 100\%$. Die Diskrepanz wurde durch die Hypothese nichtfluoreszierender Cr^{3+} - Zentren erklärt /74/, die sich nur in den cw- Messungen bemerkbar machen.

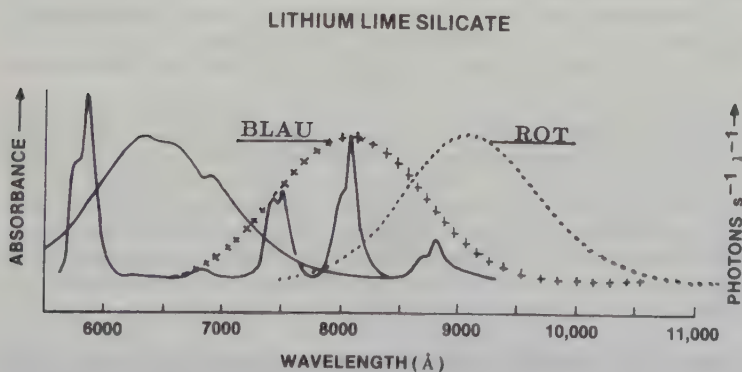


Fig. V.4.3 Spektren der $Cr^{3+} Nd^{3+}$ dotierten Gläser, entnommen aus /86/. Die beiden Cr^{3+} -Spektren wurden zusätzlich eingefügt (Kreuze und Punkte).

Eine befriedigendere Erklärung der unterschiedlichen Transfereffizienzen ist mit den beiden Teilspektren möglich. Nur die blaue Fluoreszenzbande überlappt spektral mit der Nd^{3+} - Absorption (siehe Fig.V.4.3), während die rote Bande, die ca. 50% in der Emission ausmacht, wenig überlappt und kaum Energie auf das Nd^{3+} -Ion transferieren kann. Dynamisch wurde die Transfereffizienz in der blauen Fluoreszenzbande (750 nm) untersucht, so daß sich konsistenterweise auch nur maximal ca. 50% Transfereffizienz bei den Quantenausbeutemessungen nachweisen ließen, da ca. 50% der Absorption in das rote Teilspektrum gingen.

V.4.2 Effektive Fluoreszenzquantenausbeute

Mit den photokalorimetrischen Eichpunkten erhält man aus den optischen Daten eine maximale effektive Fluoreszenzquantenausbeute von:

$$Q = 0.85 \pm 0.1 \quad \text{bei } 20K.$$

Mit hypothetischen dunklen (nichtfluoreszierenden) Cr^{3+} - Zentren, wie sie von Andrews et al. /74/ postuliert wurden, kann das Temperaturverhalten der Fluoreszenzquantenausbeute $Q(T)$ nicht erklärt werden. Solche Zentren könnten zwar prinzipiell bei sinkender Temperatur anfangen zu fluoreszieren, und so das Anwachsen von Q verursachen, müßten aber in der Fluoreszenzabklingkurve durch eine deutliche hohe Zerfallsrate unmittelbar nach dem Anregungspuls beobachtbar sein. Da in der Fluoreszenzabklingkurve bei allen Temperaturen im wesentlichen die gleichen kürzesten Komponenten im Bereich von $2 \mu s$ (siehe Fig. V.3.2) wieder vorkommen, und sich nur der Lebensdauerschwerpunkt von $26 \mu s$ bei 295K auf $48 \mu s$ bei 23 K ändert, kann die Existenz von dunklen Cr^{3+} - Zentren sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Da die Argumentation nur für die fluoreszierenden Zentren gilt, könnten die restlichen nichtfluoreszierenden Zentren (ca. 15%) potentiell dunkle Cr^{3+} - Zentren sein. Von diesen Zentren sollte aber ein Teil mit abnehmender Temperatur zu fluoreszieren beginnen und sich so in den Lebensdauerkurven bemerkbar machen.

Der Lebensdauerschwerpunkt τ_{SP} bei $\lambda_{flu} = 880nm$ repräsentiert das Temperaturverhalten von Q relativ schlecht, wie in Fig.V.3.3 deutlich zu sehen ist. Da τ_{SP} aus $\sum_i t_i C(t_i)$ berechnet wird, werden die Anteile mit längeren Lebensdauern stärker gewichtet, die das Temperaturverhalten von Q offensichtlich weniger gut widerspiegeln. Da sich das rote Teilspektrum durch eine kürzere mittlere Lebensdauer auszeichnet, ist das relativ stärkere Anwachsen dieses Spektrums mit sinkender Temperatur im Einklang mit der beobachteten Abweichung.

Die längsten vorkommenden Lebensdauern liegen im Bereich von $\tau = 70 \mu s$, einer Lebensdauer, die mit der strahlenden Zerfallsrate des low field Laserkristalls LLGG von $68 \mu s$ bei 293K durchaus vergleichbar ist. Dies zeigt, daß einige der Cr^{3+} -Ionen auf Plätzen sitzen, die denen in Kristallen sehr ähnlich sind.

Multiphononrelaxation

Die Temperaturabhängigkeit der effektiven Fluoreszenzquantenausbeute in Fig. V.4.2 kann durch Multiphononrelaxation nicht befriedigend erklärt werden.

Bei einer Multiphononrelaxation relaxiert das Cr^{3+} -Ion strahlungslos unter gleichzeitiger Emission einer passenden Anzahl von Phononen. Die Wahrscheinlichkeit W_p für eine Multiphononrelaxation kann im Rahmen des einfachen Konfigurationskoordinatenmodells bestimmt werden (siehe: Fonger und Struck /77,78/ und Sturge /79/).

$$W_p \simeq e^{-S(2\bar{n}+1)} (2\pi y_p)^{-\frac{1}{2}} e^{y_p} \left\{ \frac{2S(\bar{n}+1)}{p+y_p} \right\}^p \quad (5.4)$$

wobei p die Anzahl der Phononen, $\hbar\omega_0$ deren Energie, und S den Huang-Rhys Faktor (die mittlere Anzahl der ankoppelnden Phononen) bezeichnen. $\bar{n}$ ist die thermische Besetzung

$$\bar{n} = \left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1 \right)^{-1} \quad (5.5)$$

und

$$y_p = \sqrt{p^2 + 4S^2(1 + \bar{n})\bar{n}} \quad (5.6)$$

Für hinreichend hohe Temperaturen ist der Zerfall völlig nichtstrahlend, so daß $W_p \rightarrow 1$. Mit der nichtstrahlenden Zerfallsrate R bei hohen Temperaturen kann man einem Ansatz von Donegan et al. /82/ folgend die Temperaturabhängigkeit der nichtstrahlenden Rate k_{nr} als Produkt schreiben:

$$k_{nr} = W_p(S, \bar{n}(T)) R \quad (5.7)$$

Um jetzt die Fluoreszenzquantenausbeute $Q(T)$ durch Glg. 5.7 zu beschreiben, müßte man in Analogie zu monoexponentiellen Zerfällen Q aufgrund verschiedener Cr^{3+} -Plätze durch effektive Raten folgendermaßen ausdrücken:

$$Q = \frac{\langle k_r \rangle}{\langle k_r \rangle + \langle RW_p(S, \bar{n}(T)) \rangle} \quad (5.7a)$$

$\langle k_r \rangle$ und $\langle k_{nr} \rangle$ ergeben sich, indem über alle Plätze gemittelt wird.

Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit von k_r bei einem phononun-terstützten strahlenden Prozeß /82/,

$$k_r(T) = k_r(0) \coth \frac{\hbar\omega_0}{2kT} \quad (5.8)$$

so erhält man :

$$Q(T) = \frac{k_r(0) \coth \frac{\hbar \omega_0}{2kT}}{k_r(0) \coth \frac{\hbar \omega_0}{2kT} + W_p(S, \bar{n}(T)) R} \quad (5.9)$$

Aus Fig.V.2.5 ist ersichtlich, daß die Temperaturabhängigkeiten für das rote und blaue Teilspektrum verschieden sind. Eine eindeutige Aufteilung der effektiven Fluoreszenzquantenausbeute auf die beiden Teilspektren war jedoch nicht möglich. Für eine solche Aufteilung muß die relative Absorption in die beiden Banden bei allen Temperaturen bekannt sein. Wegen der überlagerten Fano Antiresonanz und der 4T_1 -Bande war eine Zerlegung der 4T_2 -Absorptionsbande (Fig. V.2.7) relativ unsicher, so daß die jeweiligen Absorptionen der Teilspektren nicht ausreichend genau bestimmt werden konnten. Da jedoch die Fluoreszenz bei Temperaturen unterhalb 200 K hauptsächlich durch das rote Teilspektrum bestimmt wird, wurde die gemessene effektive Fluoreszenzquantenausbeute nach Glg. 5.9 analysiert. Eine theoretische Kurve mit $S=3.9$, $\hbar\omega_0 = 500\text{cm}^{-1}$, $k_r = 1.4 \cdot 10^4$ und $R = 1.3 \cdot 10^{13}$ ist in Fig.V.4.4 dargestellt.

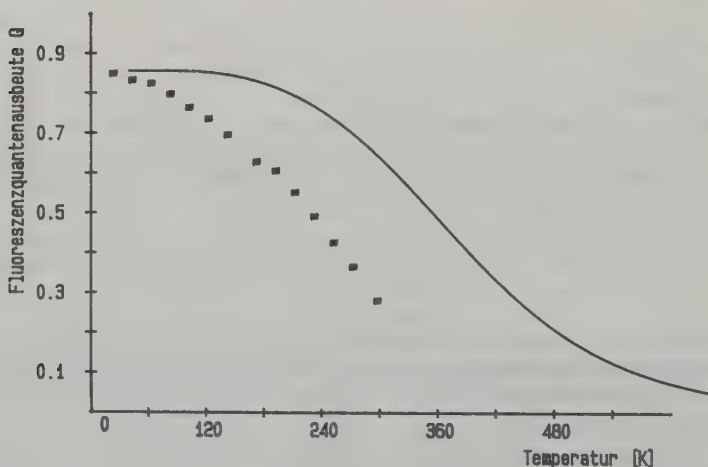


Fig.V.4.4 Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute nach Glg. 5.9 mit den im Text angegebenen Parametern (durchgezogene Kurve) und Meßwerte (Quadrate).

Die Krümmung einer Multiphononrelaxationskurve nach Glg. 5.9 wird hauptsächlich durch die Energie der ankoppelnden Phononen $\hbar\omega_0$ bestimmt, während

die Anzahl der Phononen den Temperaturpunkt bestimmt, bei dem die Kurve abknickt. Die Kurvenform, die die Meßwerte am besten repräsentierte ist mit den oben angegebenen Parametern als theoretische Kurve in Fig.V.4.4 dargestellt.

Für höhere Phononenergien, die realistisch unterhalb von 1000cm^{-1} liegen sollten, ist die Krümmung der Kurve nach Glg. 5.9 nicht mehr an die Meßwerte anpaßbar. Für kleinere Phononenergien liegt der Punkt, an dem eine Abnahme von $Q(T)$ einsetzt, aufgrund der größeren Anzahl von erzeugten Phononen, bei sehr viel höheren Temperaturen. τ_{SP} kann in Glg. 5.7a durch

$$\tau_{SP} = \langle k_r \rangle + \langle RW_p(S, \bar{n}(T)) \rangle \quad (5.10)$$

den Nenner ersetzt werden und müßte demnach mit $Q(T)$ korrelieren, was aber nicht der Fall ist.

Eine Multiphononrelaxation, wie sie z.B. von Donegan et al. /82/ sehr gut zur Beschreibung der nichtstrahlenden Relaxation in dem Kristall $Mn^{4+} : Y_3Al_5O_{12}$ angewandt wurde, kann die Temperaturabhängigkeit von Q in den untersuchten Gläsern demnach nicht erklären. In Cr^{3+} -Gläsern ist das einfache Konfigurationskoordinatenmodell sicherlich nicht mehr ohne weiteres anwendbar, da eine Verteilung von ankoppelnden Phononen mit unterschiedlichen Energien vorliegen wird. Hieraus resultiert auch eine breite Verteilung der Anzahl p der emittierten Phononen die nach Glg. 5.9 einen deutlichen Einfluß auf $Q(T)$ hat.

VI. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird ein photokalorimetrisches Meßverfahren zur Bestimmung von absoluten Werten für die Fluoreszenzquantenausbeute Q und den ESA-Wirkungsquerschnitt σ_2 beschrieben. Mit diesem Verfahren wurden Ergebnisse an Cr^{3+} dotierten Kristallen und Gläsern gewonnen. In der bisherigen ESA- (excited state absorption) Spektroskopie wird im wesentlichen ein Verfahren angewendet, bei dem mit einem intensiven Laserpuls oder einer Blitzlampe der zu untersuchende Zustand deutlich besetzt und mit einem zweiten Teststrahl die Transmissionsänderung gemessen wird /23 - 26/. Abgesehen von den Problemen, die durch die erforderliche hohe Pumpintensität auftreten können, ist mit diesem Verfahren nur das Produkt aus der Besetzungsdichte n_2 im angeregten Zustand und dem ESA- Wirkungsquerschnitt σ_2 bestimmbar. Die Berechnung von n_2 ist aufgrund großer Fehlerquellen bei der Bestimmung der Anregungsintensität sehr ungenau.

Eine zu diesen optischen Verfahren ergänzende Bestimmungsmöglichkeit besteht in der Untersuchung der Wärmefreisetzung aufgrund von ESA. Mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten sehr empfindlichen Kompensationskalorimeter, das isotherm geregelt ($\pm 10^{-3} K$) Wärmeleistungen im Bereich von $10^{-4} W$ noch genau nachweist, sind in Verbindung mit einem ebenfalls in dieser Arbeit dargestellten Auswertungsmodell absolute Werte sowohl von σ_2 als auch von n_2 bestimmbar. Da nur geringe Anregungsintensitäten unter cw-Bedingungen erforderlich sind, können unerwünschte Nebeneffekte vermieden werden. Das vorgestellte Verfahren ist somit eine bedeutsame Erweiterung für die ESA-Spektroskopie.

Absolute Fluoreszenzquantenausbeuten werden mit mehreren verschiedenen Methoden bestimmt, deren Resultate oft deutlich voneinander abweichen, wie die mit diesen Verfahren gewonnenen Ergebnisse an Rubin (50% bis 100%) /51/ belegen. ESA kann Quantenausbeutemessungen stark beeinflussen. Bei dem hier vorgestellten Verfahren ergibt sich die Fluoreszenzquantenausbeute aus der Interpolation intensitätsabhängiger Wärmekonversionsmessungen, d.h. des Verhältnis von erzeugter Wärmeleistung zu absorbierter Lichtleistung, auf einen Wert für verschwindende Anregungsintensität. Auf diese Weise kann der Einfluß von ESA ausgeschlossen werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute wird als Grenzwert je nach Wärmeleitfähigkeit des Materials mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ bis $\pm 8\%$ bestimmt.

Komplementär zu den nichtstrahlenden Relaxationsprozessen, die mit dem Kompensationskalorimeter erfaßt werden, kann die auftretende Fluoreszenz als zusätzliche Informationsquelle dienen. Bezieht man diese Information in das theoretische Modell mit ein, so können durch gleichzeitiges Messen von thermischen und optischen Prozessen detaillierte Aussagen über Verzweigungsverhältnisse bei der Relaxation aus angeregten Zuständen gewonnen werden.

Die oben geschilderte Methode wurde an $Cr^{3+} : Al_2O_3$ (Rubin) erfolgreich überprüft und dann auf das Festkörperlasermaterial $Cr^{3+} : Gd_3(Sc_{0.8}Ga_{0.2})_2Ga_3O_{12}$ (GSGG) angewendet. Die Fluoreszenzquantenausbeute von $Cr^{3+} : GSGG$ bei Zimmertemperatur wurde zu $91\% \pm 2\%$ und $\sigma_2(650nm)$ zu $3.6 \pm 0.6 \cdot 10^{-20} cm^2$ bestimmt. Hiermit lassen sich relative Werte, die aus Absorptionsänderungsmessungen gewonnen wurden /55/, eichen.

Um Informationen über den noch ungeklärten Löschmechanismus der Cr^{3+} -Fluoreszenz in Gläsern zu erhalten, wurden diese ausführlich sowohl photokalorimetrisch als auch optisch spektroskopiert. In der 4T_2 -Emissions- und Absorptionsbande von Cr^{3+} Silikatgläsern konnte die Existenz zweier Teilspektren nachgewiesen werden. Die Interpretation der Spektren führte zu einer Klassifizierung in zwei Sorten von lokalen Cr^{3+} -Plätzen. Die spektroskopischen Parameter zur Beschreibung der gefundenen Teilspektren lassen sich im Rahmen eines einfachen Konfigurationskoordinatenmodells angeben:

Die Nullphononenergien liegen bei jeweils $12900cm^{-1}$ und $14350cm^{-1}$ mit einer Genauigkeit von $200cm^{-1}$. Die Phononenergien von jeweils $500cm^{-1} \pm 30\%$ und $300cm^{-1} \pm 30\%$ liefern entsprechende Huang-Rhys Faktoren von $S = 3.9 \pm 1.3$ und $S = 6.5 \pm 1.7$. Das sind für beide Klassen sogenannte "low-field"-Plätze, die einen Energieabstand von $1450cm^{-1}$ haben.

Es gibt deutliche Hinweise auf eine unterschiedliche absolute Fluoreszenzquantenausbeute der zwei Klassen von Cr^{3+} -Plätzen. Eine effektive Fluoreszenzquantenausbeute $Q(T)$, die sich aus den Fluoreszenzquantenausbeuten der beiden Klassen von Cr^{3+} -Ionen zusammensetzt, wurde als Funktion der Temperatur bestimmt. Sie liegt bei 295K im Bereich von $25\% \pm 2.5\%$ und erhöht sich mit sinkender Temperatur auf $85\% \pm 10\%$ bei 23K. Eine eindeutige Zuordnung von $Q(T)$ zu den jeweiligen Klassen, deren Fluoreszenzquantenausbeuten auch ein unterschiedliches Temperaturverhalten zeigen, war wegen der relativ großen Unsicherheiten in der Absorptionsanalyse nicht sinnvoll. Die effektive Ausbeute $Q(T)$ ließ sich nicht durch Multiphononrelaxation beschreiben, ein bei Kristallen häufig erfolgreich angewendetes Modell.

Beim Abkühlen von 300K auf 23K erhöht sich die Fluoreszenzintensität des tieferenergetischen Teilspektrums ungefähr auf das vierfache. Die Fluoreszenzintensität des höherenergetischen Spektrums steigt bei gleicher Temperaturvariation nur auf ungefähr das 1.5-fache. Aus diesem sehr ungleichen Verhalten der beiden Teilspektren mit sinkender Temperatur ließ sich direkt die unerwartete Rotverschiebung des Fluoreszenzschwerpunktes mit sinkender Temperatur erklären.

Der bislang nicht verstandene unvollständige Energietransfer in Nd^{3+} kodotierten Cr^{3+} Gläsern /74/ konnte durch die Existenz der oben erwähnten zwei Emissionsbanden plausibel gemacht werden. Andrews et al. /74/ stellten bei Messungen von $Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ Energietransfereffizienzen in $Cr^{3+}Nd^{3+}$ dotierten Gläsern deutliche Diskrepanzen fest, die sich aufgrund zweier verschiedener Meßverfahren ergaben. Die unterschiedlichen Ergebnisse erklärten sich durch hypothetische "dunkle" Cr^{3+} -Zentren. Eine schlüssigere Erklärung

ist durch den spektralen Überlapp der beiden gefundenen Teilspektren in der $Cr^{3+} \ ^4T_2$ -Emission mit der Nd^{3+} -Absorption möglich. Nur die Klasse von Cr^{3+} -Plätzen mit dem höherenergetischen Fluoreszenzspektrum kann effizient Energie auf das Nd^{3+} -Ion transferieren, während die Fluoreszenz der anderen Klasse spektral kaum überlappt.

Genaue Messungen von Wärmeleistungen mit einem Kalorimeter, das eine isotherme Regelung der Probe im Bereich von 10^{-3} K zuläßt, könnte sicherlich im Rahmen der Physik, Chemie und Biologie einen weiten Anwendungsbereich finden. Ein nach dem gleichen Verfahren arbeitendes Kompensationskalorimeter für flüssige Proben ist bereits erfolgreich für einen Leistungsbereich von $\geq 10mW$ getestet worden. Anwendungen in der Photochemie und Photobiophysik werden sicherlich bald folgen.

Die vorliegenden Ergebnisse an Cr^{3+} : *GSGG* (Kap.IV.3) könnten in Verbindung mit zeitaufgelösten Transmissionsmessungen neue Erkenntnisse über die Kinetik evtl. auftretender nichtstationärer Farbzentren liefern.

Die Realisierung eines Cr^{3+} -Glaslasers erscheint mit der gemessenen effektiven Fluoreszenzquantenausbeute von ca. 75% bei 77K möglich. Weitere Untersuchungen hierzu erscheinen lohnenswert. Bei den untersuchten Cr^{3+} Silikatgläsern sind noch Fragen zu dem Einfluß der amorphen Struktur auf die optischen Eigenschaften ungeklärt. Dabei gilt es zunächst, das Auftreten zweier Klassen von Cr^{3+} -Plätzen in strukturell verschiedenen anorganischen Gläsern zu verifizieren. Hierzu wird die Untersuchung von Cr^{3+} -dotierten Borat-, Silikat-, und Phosphatgläsern unumgänglich werden.

Neuere Ansätze in der Physik, den Energietransfer in amorphen Strukturen durch ein Modell zu beschreiben, das selbstähnliche Strukturen berücksichtigt /94,95/, konnten das Fluoreszenzabklingverhalten in porösen anorganischen Gläsern /94/ erklären. Dieses Modell könnte auch bei Nd^{3+} , Cr^{3+} Gläsern Erkenntnisse über eine fraktale Struktur der Cr^{3+} -Umgebung liefern.

VII. Anhang

Ratengleichungen

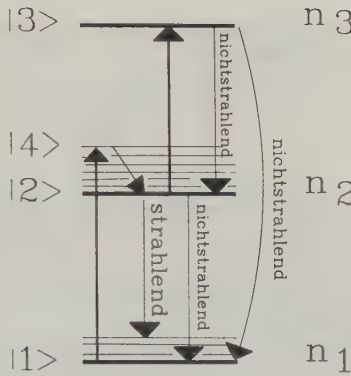


Fig.A.1 Energieniveauschema des behandelten Modells. Die möglichen Relaxationskanäle sind durch Abwärtspeile, die Absorptionsprozesse durch Aufwärtspeile gekennzeichnet.

Die allgemeinen Ratengleichungen mit den Entartungen g_i bzw. g_j :

$$\dot{n}_i = - \sum_{i \neq j} \Phi \sigma_{ij} \left(n_i - \frac{g_i}{g_j} n_j \right) + \sum_{j > i} k_{ji} n_j - \sum_{j < i} k_{ij} n_i$$

ergeben für das betrachtete, erweiterte 3-Niveau-System (Fig.A.1) dem Modell entsprechend unter stationären Bedingungen:

$$0 = -\sigma_1 \Phi \left(n_1 - \frac{g_1}{g_4} n_4 \right) + k_{21} n_2 + k_{31} n_3 \quad (A.2)$$

$$0 = -\sigma_2 \Phi \left(n_2 - \frac{g_2}{g_3} n_3 \right) + k_{42} n_4 + k_{32} n_3 - k_{21} n_2 \quad (A.3)$$

$$0 = -\sigma_2 \Phi \left(\frac{g_2}{g_3} n_3 - n_2 \right) - k_{32} n_3 - k_{31} n_3 \quad (A.4)$$

$$0 = -\sigma_1 \Phi \left(\frac{g_1}{g_4} n_4 - n_1 \right) - k_{42} n_4 \quad (A.5)$$

Niveau $|4\rangle$ und $|3\rangle$ sollen dem Modell (Fig.A.1) entsprechend sehr schnell mit den entsprechenden Raten zerfallen.

Kriterien für Vereinfachungen

In Glg(A.2) - (A.5) können jeweils n_4 gegen n_1 und n_3 gegen n_2 vernachlässigt werden:

Aus (A.5) erhält man ein Kriterium, um n_4 gegenüber n_1 zu vernachlässigen. Glg.(A.5) nach n_4 aufgelöst ergibt:

$$n_4 = \frac{n_1}{1 + \frac{k_{42}g_4}{\Phi\sigma_1\sigma_1}}$$

und für

$$\Phi\sigma_1 \ll k_{42} \frac{g_4}{g_1} \quad (\text{A.6})$$

folgt $n_4 \ll n_1$.

Ebenso folgt aus Glg.(A.4):

$$n_3 = \frac{n_2}{1 + \frac{(k_{32} + k_{31})g_3}{\Phi\sigma_2\sigma_2}}$$

für

$$\Phi\sigma_2 \ll (k_{32} + k_{31}) \frac{g_3}{g_2} \quad (\text{A.7})$$

$n_3 \ll n_2$.

In den hier untersuchten Cr^{3+} -Lasermaterialien gilt $k_{42} \geq 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und ebenso $k_{32} + k_{31} \geq 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Φ lag im Bereich $0 \leq \Phi \leq 10^{24} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und σ_1, σ_2 in der Größenordnung von 10^{-20} cm^2 , so daß man mit

$$\frac{k_{42}}{\Phi\sigma_1} \simeq 10^7 \quad \text{bzw.} \quad \frac{k_{32} + k_{31}}{\Phi\sigma_2} \simeq 10^7$$

die Kriterien (A.6) und (A.7) sicher erfüllte. In den Absorptionstermen von Glgn. (A.2 - A.5) wurden demzufolge n_4, n_3 gegenüber n_1 bzw. n_2 vernachlässigt. Niveau | 4) ist quasi nicht besetzt und wurde für die ESA-Prozesse nicht weiter berücksichtigt. Mit $k_{32} + k_{31} = \tau_3^{-1}$, $k_{31} := \gamma\tau_3^{-1}$, $k_{32} := (1 - \gamma)\tau_3^{-1}$, $k_{21} = \tau_2^{-1}$ bleibt folgendes Gleichungssystem übrig:

$$0 = -\Phi\sigma_1 n_1 + \frac{n_2}{\tau_2} + \gamma \frac{n_3}{\tau_3} \quad (\text{A.8})$$

$$0 = \Phi\sigma_1 n_1 - \frac{n_2}{\tau_2} - \Phi\sigma_2 n_2 + (1 - \gamma) \frac{n_3}{\tau_3} \quad (\text{A.9})$$

$$0 = \Phi\sigma_2 n_2 - \frac{n_3}{\tau_3} \quad (\text{A.10})$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 \quad (\text{A.11})$$

Die Lösung dieses linear abhängigen Gleichungssystems ergibt:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{1 + \gamma \Phi \sigma_2 \tau_2}{1 + \Phi(\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \tau_2 + \Phi^2 \sigma_1 \tau_2 \sigma_2 \tau_3} \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{n_2}{n} = \frac{\Phi \sigma_1 \tau_2}{1 + \Phi(\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \tau_2 + \Phi^2 \sigma_1 \tau_2 \sigma_2 \tau_3} \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{n_3}{n} = 1 - \frac{n_1}{n} - \frac{n_2}{n} \quad (\text{A.14})$$

Die quadratischen Terme im Nenner von Glgn.(A.12 - A.14) sind gegenüber den linearen vernachlässigbar, wenn

$$\Phi \sigma_2 \ll (1 + \gamma \frac{\sigma_2}{\sigma_1}) \frac{1}{\tau_3} \quad (\text{A.15})$$

was selbstredend aus (A.7) folgt, da $(1 + \gamma \frac{\sigma_2}{\sigma_1}) > 1$. Man erhält also unter den angegebenen Bedingungen:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{1 + \gamma \Phi \sigma_2 \tau_2}{1 + \Phi(\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \tau_2} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{n_2}{n} = \frac{\Phi \sigma_1 \tau_2}{1 + \Phi(\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \tau_2} \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{n_3}{n} = 0 \quad (\text{A.18})$$

Berechnung von $\bar{\eta}_H(\Phi_0)$

In Kap.II.3 galt es $\bar{\eta}_H(\Phi_0)$ aus Glg.(2.28) zu berechnen:

$$\bar{\eta}_H = \frac{\alpha E_{eee}}{P_{abs}} \int_0^l \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{1 - Q \frac{E_{l=0}}{E_{e=0}} + \Phi_s (1 + \gamma) \sigma_2 \tau_2 e^{-\frac{r^2}{r_0^2}}}{1 + \Phi_s (1 + \gamma) \sigma_2 \tau_2 e^{-\frac{r^2}{r_0^2}}} \right. \\ \left. \Phi_s e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} \right\} r dr d\varphi dz \quad (\text{A.19})$$

Die Integration über $d\varphi$ ist trivial und mit der Substitution $x := (1 + \gamma) \sigma_2 \tau_2 e^{-\frac{r^2}{r_0^2}}$ folgt:

$$dr = -\frac{r_0^2}{2rx} dx$$

Mit den Integrationsgrenzen:

$$x(0) = (1 + \gamma)\sigma_2\tau_2 \quad x(\infty) = 0$$

folgt:

$$\bar{\eta}_H = \frac{\alpha E_{exc} \pi r_0^2}{(1 + \gamma)\sigma_2\tau_2 P_{abs}} \int_0^l \int_0^{(1+\gamma)\sigma_2\tau_2} \frac{1 - Q \frac{E_{flu0}}{E_{exc}} + \Phi_z x}{1 + \Phi_z x} \Phi_z dx dz . \quad (A.20)$$

Die Integration in (A.20) über dx ergibt:

$$\begin{aligned} \bar{\eta}_H = & \frac{\alpha E_{exc} \pi r_0^2}{(1 + \gamma)\sigma_2\tau_2 P_{abs}} \left\{ \int_0^l (1 + \gamma)\sigma_2\tau_2 \Phi_z dz - \right. \\ & \left. - \int_0^l Q \frac{E_{flu0}}{E_{exc}} \ln((1 + \gamma)\sigma_2\tau_2 \Phi_z + 1) dz \right\} . \end{aligned} \quad (A.21)$$

Mit

$$P_{abs} = E_{exc} \int_V d\Phi_{abs} dF = E_{exc} \Phi_0 \pi r_0^2 (1 - e^{-\alpha l})$$

und der Substitution

$$y := e^{-\alpha x} \quad \Leftrightarrow \quad dz = -\frac{1}{\alpha y} dy$$

erhält man für den ersten Summanden in (A.21):

$$\frac{\alpha E_{exc} \pi r_0^2}{(1 + \gamma)\sigma_2\tau_2 P_{abs}} \int_0^l (1 + \gamma)\sigma_2\tau_2 \Phi_z dz = 1 . \quad (A.22)$$

Der zweite Summand in (A.21) führt mit der Substitution

$$y := \Phi_0 (1 + \gamma)\sigma_2\tau_2 e^{-\alpha x} \quad \Leftrightarrow \quad dz = -\frac{1}{\alpha y} dy$$

auf ein Integral der Form

$$\frac{E_{exc} \pi r_0^2 Q \frac{E_{flu0}}{E_{exc}}}{(1 + \gamma)\sigma_2\tau_2 P_{abs}} \int_{\Phi_0(1+\gamma)\sigma_2\tau_2}^{\Phi_0(1+\gamma)\sigma_2\tau_2 e^{-\alpha l}} \frac{\ln(y + 1)}{y} dy , \quad (A.23)$$

welches als Lösung den negativen Eulerschen Dilogarithmus /28/

$$-\mathcal{L}_2(-x) = -\sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{x^j}{j^2}$$

mit $|x| \leq 1$ beinhaltet. Somit erhält man für den zweiten Summanden in (A.21):

$$\frac{E_{ezc} \pi r_0^2 Q \frac{E_{flu0}}{E_{ezc}}}{(1+\gamma) \sigma_2 \tau_2 P_{abs}} \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ (-1)^j \frac{(\Phi_0 (1+\gamma) \sigma_2 \tau_2)^j}{j^2} (e^{-\alpha t j} - 1) \right\} \quad (A.24)$$

Klammert man den Faktor $(1+\gamma) \sigma_2 \tau_2 \Phi_0$ in der unendlichen Reihe aus, so läßt sich P_{abs} in (A.24) kürzen und man erhält:

$$\begin{aligned} \bar{\eta}_H(\Phi_0) &= 1 - \frac{Q E_{flu0}}{E_{ezc} (1 - e^{-\alpha t})} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{(\Phi_0 (1+\gamma) \sigma_2 \tau_2)^{j-1}}{j^2} (e^{-j \alpha t} - 1) \\ &= 1 - Q \frac{E_{flu0}}{E_{ezc}} + Q \frac{E_{flu0}}{E_{ezc}} \Phi_0 (1+\gamma) \sigma_2 \tau_2 \frac{1 - e^{-2 \alpha t}}{4(1 - e^{-\alpha t})} \pm \dots \quad (A.26) \end{aligned}$$

Konvergenz der Reihe

Die Konvergenz der Reihe

$$\sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{x^j}{j^2}$$

läßt sich sofort mit dem Majorantenkriterium zeigen.

Analyse der Fluoreszenzintensität

In Kap.II.3 erhielt man einen Ausdruck für $I_{\Phi o t o}$

$$I_{\Phi o t o} = c_{sy} Q n \int_0^z \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{\sigma_1 \tau_2 \Phi_0 e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} e^{-\alpha z}}{1 + (\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \tau_2 \Phi_0 e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} e^{-\alpha z}} r dr d\varphi dz \quad (A.27)$$

Mit der Substitution $x = e^{-\frac{r^2}{r_0^2}}$ folgt:

$$dr = -\frac{r_0^2}{2rx} dx, \quad x(0) = 1, \quad x(\infty) = 0.$$

Die Integration über $d\varphi$ ist trivial und man erhält:

$$I_{\Phi o t o} = c_{sy} Q n \pi r_0^2 \int_0^z \int_0^1 \frac{\sigma_1 \tau_2 \Phi_0 e^{-\alpha z}}{1 + (\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \tau_2 \Phi_0 e^{-\alpha z} x} dx dz \quad (A.28)$$

Die Integration über dx ergibt:

$$I_{\Phi o t o} = c_{s y s} Q n \pi r_0^2 \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \gamma \sigma_2} \int_0^z \ln(1 + (\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \tau_2 \Phi_0 e^{-\alpha z}) dz \quad . \quad (A.28a)$$

Weitere Substitution $y := e^{-\alpha z}$ liefert dann:

$$I_{\Phi o t o} = const \frac{\sigma_1}{(\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \alpha} \int_{e^{-\alpha z}}^1 \frac{\ln(1 + (\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \tau_2 \Phi_0 y)}{y} dy \quad , \quad (A.29)$$

mit $const = c_{s y s} Q n \pi r_0^2$. Die Lösung führt über den bereits erwähnten Eulerschen Dilogarithmus auf

$$I_{\Phi o t o} = const \frac{1}{(1 + \gamma \frac{\sigma_2}{\sigma_1}) \alpha} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{((\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \tau_2 \Phi_0)^j (1 - e^{-j \alpha z})}{j^2} \quad . \quad (A.30)$$

$$(\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \tau_2 \Phi_0 < 1$$

Hierbei ist anzumerken, daß für die exakte Gültigkeit von Glg.(A.30) das gleiche Kriterium $\Delta \alpha(\Phi) \simeq 0$ (siehe Kap.II.3) zu beachten ist.

Linearisiert man $e^{-\alpha z}$ in Glg.(A.30), so ergibt die unendliche Summe in (A.30):

$$I_{\Phi o t o} = const \frac{1}{(1 + \gamma \frac{\sigma_2}{\sigma_1}) \alpha} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{((\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \tau_2 \Phi_0)^j \alpha z}{j} \quad , \quad (A.31)$$

die für $(\sigma_1 + \gamma \sigma_2) \tau_2 \Phi_0 \leq 1$ gegen den geschlossenen Ausdruck:

$$I_{\Phi o t o} = \frac{c}{1 + \gamma \frac{\sigma_2}{\sigma_1}} \ln(1 + (1 + \gamma \frac{\sigma_2}{\sigma_1}) \sigma_1 \tau_2 \Phi_0) \quad (A.32)$$

mit $c = const * z$. konvergiert.

Literaturverzeichnis :

- /1/ A.G.Bell, Amer.J.Science **20** , 305 (1880)
- A.G.Bell, Phil. Mag. **11** , 510 (1881)
- /2/ W.C. Röntgen, Phil.Mag **11** , 308 (1881)
- /3/ Lord Rayleigh, Nature **23** , 274 (1881)
- /4/ A.Rosencwaig, Opt.Comm. **7** , 305, (1973)
- /5/ A.Rosencwaig, Science **181** , 657, (1973)
- /6/ A.Rosencwaig, A.Gersho, J.Appl.Phys. **47** , 64 (1976)
- /7/ Yoh-han Pao, Optoacoustic Spectroscopy and Detection (Academic Press, New York, 1977)
- /8/ A.C.Boccara, D.Fournier and J.Badoz, Appl.Phys.Lett. **36** (2), 1980.
- /9/ M.A.Olmstead, N.M.Amer and S.Kohn, D.Fournier and A.C.Boccara, Applied Physics A **32** , 141-154 (1983)
- /10/ R.Sonntag, Diplomarbeit, Universität Oldenburg (1987)
- /11/ Howard L. Fang and Robert L. Swofford in Ultrasensitiv Laser Spectroscopy, (Academic Press, New York 1983)
- /12/ M.E.Mack, Phys. Rev. Letts., **22** , 13, (1969)
- /13/ P.Y.Key, R.G.Harrison, V.I.Little and J.Katzenstein, IEEE J. Quantum Electron. **QE-6** , 641 (1970)
- /14/ H.Eichler, G.Enterlein, J.Munschau and H.Stahl, Z.Angew.Phys. **31** ,1 (1971)
- /15/ R.I.Scarlett, Phys.Rev. A **6** , 2281 (1972)
- /16/ P.Röben, Diplomarbeit, Universität Oldenburg (1987)
- /17/ K.Ängström, Phys.Rev. **1** , S. 365-372 (1894)
- /18/ H.G.Danielmeyer, E.Stark, Patentanmeldung P 3130736 vom 4/8/1981 (DE-OS 3130736)
- /19/ E.Stark, Dissertation, Universität Hamburg (1983)
- /20/ Landolt-Börnstein, Tabellenwerk, Bd.IVb, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1965)
- /21/ Landolt-Börnstein Tabellenwerk, NSIII, Bd.12a (1975)
- /22/ W.v.Bloh, H.Ehmen, Studienarbeit. Universität Oldenburg (1987)
- /23/ W.M. Fairbank, G.K.Klauminzer and A.L.Schawlow, Phys.Rev.B, **11** , 60 (1975)
- /24/ L.J.Andrews, S.M.Hitelman, M.Kokta, D.Gabbe J.Chem.Phys., **84** , 5229 (1986)
- /25/ M.L.Shand and H.P.Jenssen , IEEE J. Quant. Electron. **QE-19** , 480 (1983)
- /26/ M.L.Shand and J.C.Walling, IEEE J. Quant. Electron. **QE-18** , 1152 (1982)
- /27/ M.Kasha Discussion of the Faraday Society, No.9, (1950), 14
- /28/ W.Gröbner, H.Hofreiter, Integraltafel I,II, Springer Wien, New York , (1975)
- /29/ Gradshteyn,Ryzhik, Table of Integrals, Series and Products, Academic Press, New York, (1965)

- /30/ W.Demtröder, Laser Spectroscopy, Springer Berlin, Heidelberg, New York, (1982)
- /31/ T.H. Maiman, R.H. Hoskins, I.H. D'Haeneus, C.K. Asawa, V. Evtyhov, Phys. Rev. **123** , 1151 (1961)
- /32/ Masaki Shinada, Satoru Sugano, J Phys Soc. Japan, **21** , 7, (1966) pp.1342-1352
- /33/ G.K. Klauminzer, P.L. Scott, H.W. Moos, Phys. Rev. **142** , 1, 248, (1966)
- /34/ T.H. Maiman, Phys. Rev. Letts., **4** , 11, 564 (1960)
- /35/ S. Geschwind, R.J. Collins, A.L. Schawlow, Phys. Rev. Letts., **3** , 12, 545 (1959)
- /36/ T. Kushida, J. Phys. Soc. Japan, **21** , 7, 1331, (1966)
- /37/ T.M. Dunn, A.H. Francis, Phys. Rev. Letts, **25** , 11, 705, (1970)
- /38/ Y.C. Kiang, J.F. Stephany, F.C. Unterleitner, IEEE J. Quant. Electron. **QE-1** , 7, 295, (1965)
- /39/ T. Kushida, J. Phys. Soc. Jap., **20** , 919, (1965)
- /40/ J.W. Huang, H.W. Moos, Phys. Rev. **173** , 2, 440, (1968)
- /41/ D.F. Nelson, M.D. Sturge, Phys. Rev., **137** , 4A, A1117, (1965)
- /42/ P. Kisliuk, C.A. Moore, Phys. Rev., **160** , 2, 303, (1967)
- /43/ J.E. Rives, R.S. Meltzer, Phys. Rev. B, **16** , 1808, (1977)
- /44/ B. Champagnon, E. Duval, A. Monteil, R. Engelman, Physics Letts., **93A** , 5, 241, (1983)
- /45/ B. Struve, G. Huber, Appl. Phys. B, **36** , 195, (1985)
- /46/ W. Seelert, E. Strauss, Optics Letts, **12** , 10, 798, (1987)
- /47/ E.V. Zharikov et al. Sov. J. Quant. Electron., **12** , 8, 1124, (1982)
- /48/ D.M. Dodd, D.L. Wood, R.L. Barns, J. Appl. Phys., (, 1183, (1964)
- /49/ M. Gallmeier, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, (1983)
- /50/ I.H. Malitson, J. Opt. Soc. Am., **52** , 12, 1377, (1962),
- /51/ R. Quimby, W.M. Yen, J. Appl. Phys., **51** , 1780, (1980)
- /52/ W. Seelert, E. Strauss, J. Lum., **36** , 355, (1987)
- /53/ B. Struve, G. Huber, J. Appl. Phys., **57** , 1, 45, (1985)
- /54/ B. Struve, G. Huber, V.V. Laptev, I.A. Shcherbakov, E.V. Zharikov, Appl. Phys. B, **30** , 117, (1983)
- /55/ L.J. Andrews, S.M. Hitelman, M. Kokta, D. Gabbe, J. Chem. Phys., **84** , 10, 5229, (1986)
- /56/ P.T. Kenyon, L.J. Andrews, B.C. McCollum, A. Lempicki, IEEE J. Quant. Electron., **QE-18** , 8, 1189, (1982)
- /57/ B. Struve, Dissertation, Universität Hamburg (1984)
- /58/ E. Strauss, Vortrag bei 5th-Int. Top. Meet. Photoacoustics, Heidelberg, (1987)
- /59/ B. Struve, G. Huber, Laser's 84, San Francisco, Proceedings
- /60/ J. Drube, G. Huber, DPG-Vortrag, FS Quantenoptik, Bayreuth (1985)
- /61/ J. Drube, G. Huber, DPG-Vortrag, FS Quantenoptik, Heidelberg (1986)
- /62/ B. Struve , private Mitteilung, (1986)
- /63/ W. Keller Fa. Haereus, Hanau, (1987)
- /64/ E.V. Zharikov, V.V. Laptev, E.I. Sidorova, Yu.P. Timofeev, I.A. Shcherbakov, Sov. J. Quant. Electron., **12** , 8, (1982)
- /65/ K. Petermann, Univ. Hamburg, private Mitteilung
- /66/ Gliemann, Schläfer, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akademische

- Verlagsgesellschaft Frankfurt/M, (1967)
- /67/ S.A.Brawer, W.B.White, J.Chem.Phys., **67** , 5, 2043, (1977)
- /68/ T.Bates, Modern Aspects of the Vitreous State, Vol.1, J.D.McKenzie, ed. (1962)
- /69/ A.Lempicki, L.Andrews, S.J.Nettel, B.C.McCollum, Phys.Rev.Letts., **44** , 18, 1234, (1980)
- /70/ M.D.Sturge, H.J.Guggenheim, M.H.L.Price, Phys.Rev.B, **2** , 2459, (1970)
- /71/ U.Fano, Phys.Rev. **124** , 1866, (1961)
- /72/ L.J.Andrews, A.Lempicki, B.C.McCollum, Chem.Phys.Letts, **74** , 3, 404, (1980)
- /73/ L.J.Andrews, A.Lempicki, B.C.McCollum, J.Chem.Phys. **74** , 10, 5526, (1981)
- /74/ L.J.Andrews, B.C.McCollum, A.Lempicki, J.Lum., **24/25** , 877, (1981)
- /75/ G.F.Imbusch in Laser Spectroscopy of Solids, ed. W.M.Yen and P.M.Selzer, Springer Berlin, New York, Heidelberg, (1981)
- /76/ B. di Bartolo, Optical Interactions in Solids, Wiley, New York, London, Sydney, Toronto (1968)
- /77/ C.W.Struck, W.H.Fonger, J.Lum., **18/19** , 101, (1979)
- /78/ W.H.Fonger, C.W.Struck, Phys.Rev.B, **11** , 9, 3251, (1975)
- /79/ M.D.Sturge, Phys.Rev.B, **8** , 1, 6, (1973)
- /80/ D.S.McClure, J.Chem.Phys., **36** , 2657, (1962)
- /81/ U.Rothamel, J.Heber, W.Grill, Z.Phys.B, **50** , 297, (1983)
- /82/ J.Donegan, T.J.Glynn, G.F.Imbusch, J.P.Remeika, J.Lum., **36** , 93, (1986)
- /83/ J.S.Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge University Press (1961)
- /84/ C.J.Ballhausen, Ligand Field Theory, McGraw-Hill, (1962)
- /85/ L.J.Andrews, G.H.Beall, A.Lempicki, J.Lum., **36** , 64, (1986)
- /86/ L.J.Andrews, B.C.McCollum, S.Stone, D.E.Guenther, G.J.Murphy, A.Lempicki, Development of Materials for a Luminescent Solar Collector, Report GTE-Labs Inc, 40 Sylvan Road, Waltham, MA 02254, (1983)
- /87/ Y.Tanabe, S.Sugano, J.Phys.Soc.Jap. **9** , 766, (1954)
- /88/ J.C.Walling, H.P.Jenssen, R.C.Morris, E.W.O'Dell, O.G.Peterson, Opt. Letts., **4** , 182, (1979)
- /89/ M.J.Weber in Laser Spectroscopy of Solids, ed. W.M.Yen and P.M.Selzer, Springer, Berlin (1981)
- /90/ A.Lempicki, L.Andrews, B.C.McCollum, Annual Progress Report, ER-78-C-02- 4996. A000, Department of Energy, Washington, DC
- /91/ R.C.Zeller, R.W.Pohl, Phys.Rev. B, **4** , 2029, (1971)
- /92/ M.D.Sturge, H.J.Guggenheim, M.H.Price, Phys. Rev. B, **2** , 2459, (1970)
- /93/ V.G.Ostrumov, Yu.S.Privis, V.A.Smirnov, I.A.Shcherbakov, J.Opt. Soc. Am. B, **3** , 1, (1986), 81
- A.L.Denisov, V.G.Ostrumov, Z.S.Saidov, V.A.Smirnov, I.A.Shcherbakov, J. Opt. Soc. Am. B, **3** , 1, (1986), 87
- /94/ U.Even, K.Rademann, J.Jortner, M.Manor, R.Reisfeld, Phys. Rev. Letts. **52** , 24, 2164, (1984)
- /95/ J.Klafter, A.Blumen, J. Chem. Phys., **80** , 2, 875, (1984)

Danksagung

Im Jahr 1983, als ich diese Arbeit begann, bestand unser erstes Photokalorimeter aus alten Bechergläsern, einem Thermistor, drei Widerständen und reichlich Wärmeleitpaste. Während der Entwicklungsphase des hier vorgestellten Kalorimeters wurden viele "geniale" und auch "weniger geniale" Prototypen durch die Mechanik und Glaswerkstätten an der Universität Oldenburg realisiert. Den Mitarbeitern dieser Werkstätten sowie denen der Elektronikwerkstatt möchte ich hiermit danken.

Die konstruktive, angenehme Zusammenarbeit innerhalb der Arbeitsgruppe "Molekül und Biophysik" war sicherlich von entscheidender Bedeutung für das Gelingen dieser Arbeit:

Einen besonderen hervorzuhebenden Einfluß hatte Eugen Strauss, der diese Arbeit anregte und mich sehr oft mit Rat und Tat unterstützte. Nur in vielen unermüdlichen Diskussionen, zu denen er jederzeit bereit war, konnten durch seine große Erfahrung viele Probleme im Zusammenhang mit dieser Arbeit gelöst werden. Ihm möchte ich hiermit ausdrücklich danken.

Wilfried Tuszynski half mit originellen Ideen und vermittelte mir sehr anschaulich Kenntnisse aus seiner langjährigen Erfahrung mit der Molekülphysik. Viele Probleme insbesondere bei der Spektroskopie an Cr^{3+} -Gläsern sind durch seine Mithilfe gelöst worden. Für sein Interesse und die reichliche Zeit, die er meinen Problemen widmete, möchte ich mich hiermit freundschaftlich bedanken.

Khz. Maier-Schwartz leitete mit weisem Geschick diese Arbeitsgruppe. Er kümmerte sich u.a. um meine materielle Ausstattung, ohne die diese Arbeit wahrscheinlich nicht ermöglicht worden wäre. Ausserdem danke ich für die Begutachtung der Arbeit und so manchen essentiellen Tip in wissenschaftlicher Hinsicht.

Peter Rößen half mir durch kritische Fragen (P. sei Dank !!!) bei der Korrektur.

Dirk Otteken half immer auf angenehm unbürokratische Weise, wenn es darum ging, in diesem Großunternehmen Universität mit seinem Chemikalienlager, notwendige Materialien schnell zu beschaffen. Auch bei der Reparatur eigentlich hoffnungsloser Fälle, wie z.B. ein ungekühlt betriebener Plasmabrenner, wäre ohne ihn nichts vorangegangen. Ihm und auch Andrea Geißler, die es immer wieder schaffte, meine sicherlich verwirrenden Vorschläge zur Reparatur von Rechnerhardware erfolgreich umzusetzen, sei ausdrücklich gedankt.

Wiprecht Keller, der bis 1986 in dieser Gruppe arbeitete, brachte mir "Krausemeyers Theorem" † näher und erklärte mir dankenswerterweise die Funktion vieler komplizierter elektronischer Geräte.

† If the liverwurst can fall out of the sandwich it will fall out.

Bei Henry Havemann vom Rechenzentrum ließ sich immer dann etwas brauchbares in der "Grabbelkiste" für Z-80 Computerschrott finden, wenn bei uns etwas fehlte. Bei ihm und auch bei Prof.J.Weiß von der HFT Bremen, der wichtige Software- Ratschläge erteilte, möchte ich mich hiermit bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn J.Klatte für die Hilfsbereitschaft beim Polieren der Proben und bei Jörg Algermissen, Raimond Angermann, Maren Dammaschke, Anton Gallhuber, Stefan Walder und Johan de Vries in mehrfacher Hinsicht bedanken. Mit ihnen und den meisten der vorhergehend genannten studierte ich als Anknüpfung an meine Diplomarbeit u.a. intensivst die Hydromechanik von angeströmten rotierenden Kugeln bei unzähligen Tischtennispielen.

Wissenschaftlicher Lebenslauf

4/10/1957 Geburt in Nienburg, deutsche Staatsbürgerschaft.

9/1964 bis 7/1967 Grundschule

7/1967 bis 5/1976 Gymnasium

1/7/1976 bis 30/9/1977 Wehrdienst

ab WS 77/78: Studium der Physik an der Universität in Regensburg

WS 79/80 Vordiplom in Physik

WS 81/82 Diplom-Nebenfachprüfung in Biophysik an der Universität Regensburg bei Prof. U.Hüttermann

WS 81/82 Wechsel an die Universität Oldenburg, Studium Biologie und Physik

ab 4/82 Diplomarbeit in theoretischer Physik (Modellrechnungen zu Wirkungsgraden von Windmühlen) bei Prof. A.Rauh

4/83 Diplom in Physik

ab 6/83 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Oldenburg, in der Arbeitsgruppe Molekül und Biophysik.

